



Universidad de Almería

Departamento de Ingeniería

**Desarrollo de nuevas estrategias
basadas en fotocátalisis solar para la
regeneración de aguas de una
industria agro-alimentaria**

Margarita Jiménez Tototzintle

Tesis Doctoral

Almería, 2015





Universidad de Almería

Departamento de Ingeniería

Desarrollo de nuevas estrategias basadas en fotocátalisis solar para la regeneración de aguas de una industria agro-alimentaria

Memoria presentada para aspirar al grado de Doctor por:

Margarita Jiménez Tototzintle

Fdo. Margarita Jiménez Tototzintle

Visado en Almería a 13 de mayo 2015

DIRECTORES DE TESIS:

**Dr. Manuel Ignacio
Maldonado Rubio**

Científico Titular OPI
PSA-CIEMAT

Ministerio de Economía y
Competitividad

**Dra. Dña. Isabel Oller
Alberola**

Científico Contratado OPI
PSA-CIEMAT

Ministerio de Economía y
Competitividad

**Dra. Dña. M^a. Araceli
Hernández Ramírez**

Sub-Directora de Estudios de
Posgrado

Facultad de Ciencias
Químicas
UANL



A mi familia

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer aquellas personas que me apoyaron para emprender este largo viaje, Dra. Aracely Hernández y Dr. Jorge Mar, muchas gracias por confiar en mí y por darme el empujón que necesitaba.

A mi familia que ha sido mi mayor fortaleza y la razón por la que siempre quiero seguir luchando contra viento y marea, muchas gracias mamá, papá, hermana y hermano, por estar conmigo en cada momento, a pesar de la distancia la tecnología nos ayudó a estar en continua comunicación y compartir nuestras grandes aventuras y momentos, así que la distancia no es ni será un obstáculo.

A Cristian Sánchez Vargas por estar conmigo en cada momento bueno o malo, porque has aminorado los tragos amargos, y sobre todo gracias por todo ese amor y paciencia que me has dado cada día. También quiero agradecer a la familia Sánchez Vargas por apoyarme y hacerme sentir como en casa.

A mi familia Española: Agustín hay mucho que agradecerte, en primer lugar por toda la ayuda que me diste durante la realización de este trabajo, muchas gracias por hacerlo más sencillo y en segundo lugar por el cariño que me has brindado, por cada uno de tus consejos, por nuestras platicas en la cabaña de Tío Tín, por los momentos agradables que compartimos las migas, los chistes, las anécdotas, los desayunos en las Malvinas, muchas historias que se quedarán para la posteridad. Eli muchas gracias por trabajar conmigo codo a codo, por tu facilidad al resolver un problema que en realidad no era problema, por tu apoyo moral y por la amistad que me has brindando desde el primer día que te conocí, sinceramente me faltan palabras para agradecerte todo lo que me has apoyado. A Isa F. por la alegría que nos dabas cada día, por tu amistad, por tu apoyo en el trabajo y por marcarme cada tiempo del día principalmente “el autobús”. Dra. Inma muchas gracias por tus enseñanzas, por tu ayuda, por tus consejos, por darme una respuesta y explicación a mis dudas, muchas gracias por todo el apoyo que me has brindado durante esta etapa. A Merry (María) por brindarme tu amistad y por todos los ratos libres que hemos compartido, por nuestras charlas fuera de lugar que eran muy buenas al final. Alba, gracias por compartir tu tiempo conmigo, por tu amistad y por los ánimos que me dabas cada día. Laura, muchas gracias por tu ayuda y por las charlas tan agradables. A la reciente Dra. Sara por responder siempre a mis llamadas de pánico y sobre todo muchas gracias

por compartir tu experiencia conmigo en el trabajo. Estefanía, gracias por tu apoyo y por enseñarme que hay que luchar por lo que uno realmente desea. Dra. Lucí, gracias por compartir tu experiencia con el biológico y por darme consejos para cuidarlo. Irene, gracias por tu amistad y por compartir tus experiencias tanto en la vida como en el trabajo. Rafa, (cuki!!) mil gracias por tu amistad y por compartir parte de tu tiempo conmigo. Mabel, muchas gracias por tu amistad y ayuda, por todos los buenos momentos que hemos pasado juntas y por ser mi hermana mayor.

Carmen Montesinos, gracias por facilitarnos todos los procesos administrativo existentes en la PSA, con tu ayuda ha sido muy fácil resolver todos esos requisitos.

A todas las personas que me ha tocado conocer durante mi estancia en la PSA o bien que hemos coincidido por alguna razón y he podido compartir buenos momentos, como el mundial de España o bien alguna excursión, a ver si no me dejo ni una y si lo hago pido disculpas pero no ha sido mi intención, es solo que me he despistado, bueno, que comience la lista: Martha, Dr. Jorge de ZARAGOZA, Dr. Jaime, Verónica, Danilo, Francesca (nuestra dulce y bella italiana), Ana e Irene, Fernanda, Sandra, Mario, Jenny (mi pequeña Jenny pero con un gran corazón y profesionalidad), Yazmani y su hermosa familia, Elsa, Maud, Dra. Lula (muchas buenas cosas que decir), Paolo, Carmela Alonso (muchas gracias por tu amistad, y echaré de menos nuestras charlas), Bartolomé, Alex, Juanjo (el nuevo líder estudiantil), Patry, la mamá de Isa F. por cada comida deliciosa que le mandaba para compartir con sus compañeras de la PSA.

A Jose María por facilitarnos el trabajo para conseguir el agua de cítricos.

A Dra. Eva María Rodríguez Franco por su enseñanza y apoyo durante los primeros inicios del trabajo.

A Dr. Jaime y al Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP).

A Sergio Morales por brindarme tú amistad y apoyo aun sin conocerme, y ahora por seguir siendo parte de este camino, muchas gracias por ser mi amigo, compañero de viajes y por 15 tequilas que bebiste en nombre de nuestra patria, todas esas anécdotas no se olvidaran nunca.

A Enrico Saggioro porque al final no hay frontera que interpongan el conocer a los buenos y grandes amigos, muchas gracias por animarme el día a día, por hacerme entender que

hay que disfrutar la vida y tomarla con “calma” y que si quiero puedo, gracias Enrico, porque al final nosotros elegimos.

A Stefanos Papoutsakis, me gustaría saber tantos idiomas como tú y así te podría dar las gracias infinitamente, muchas gracias por todo el apoyo que me has brindado, por cada consejo y lección de vida, porque seguro que si hubiéramos estado en la época anciana BCE (como tú lo decías) me hubiera gustado ser tu discípula y ser como el maestro Platón y su discípulo Aristóteles, muchas gracias por todo y solo digo: ευχαριστώ, αγκαλιές και Στο επανειδήν!!!

Especialmente quiero agradecer a mis tutores de tesis: la Dra. Isabel Oller muchas gracias por compartir tus conocimientos conmigo, has sido una parte importante en este trabajo por lo que agradezco cada una de las aportaciones y enseñanzas que me has brindado, muchas gracias. Dr. Maldonado por aceptarme como alumna desde el 2009 (en el máster), agradezco infinitamente la confianza, la paciencia y el apoyo que me ha brindado para que este trabajo fuera posible. Dra Aracely nuevamente gracias por todo su apoyo.

Agradezco infinitamente a mis superiores Dra. Pilar y Dr. Sixto, gracias por dejarme ser parte de su equipo de trabajo, por brindar apoyo a cada estudiante que llega a la PSA y por cada una de sus enseñanzas.

A las personas que trabajan en la Universidad de Almería, en especial a Ana Agüera, muchas gracias por tu ayuda y por compartir parte de tu experiencia.

A los operadores de la PSA por estar al pendiente de tomarnos muestras del reactor biológico y sacar placas en nuestra ausencia, muchas gracias.

No podría olvidarme de dar las gracias a mis amigos y colegas de México, muchas gracias por echarme porras desde lejos y por el cariño que han ofrecido, no quiero poner nombres porque no me quiero dejar a ninguno fuera.

También quiero dar las gracias a todos los compañeros que se han preocupado alguna vez por preguntarme sobre mi progreso en la Tesis Doctoral.

Este trabajo de investigación se ha realizado en el marco del proyecto “Desarrollo de nuevas estrategias basadas en fotocátalisis solar para la regeneración de aguas depuradas (FOTOREG)” con la referencia: CTQ2010-20740-C03-02, realizado en la Plataforma Solar de Almería (Unidad de Tratamiento Solar de Aguas) del Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), en colaboración con la Universidad de Almería (Departamento de Ingeniería, Área de Ingeniería Química y Departamento de Química y Física, Área de Química Analítica).

Dentro de este Proyecto, Dña. Margarita Jiménez Tototzintle ha disfrutado de una beca otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología-México (CONACYT) con la referencia (CVU/SICOB) 220236/214761 desde 1 de octubre del 2011 al 1 marzo del 2015.

Índice de contenidos

RESUMEN/ABSTRACT	xxv
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Problemática del agua. Escasez y contaminación.....	3
1.2 Marco legislativo.....	6
1.3 Tratamientos para la regeneración de aguas residuales.....	8
1.4 Tecnologías aplicadas al tratamiento secundario de aguas residuales industriales.....	9
1.5 Procesos avanzados de oxidación (PAOs).....	17
1.5.1 Fotocatálisis heterogénea.....	19
1.5.1.1 Fotocatálisis heterogénea con dióxido de titanio (TiO ₂) en suspensión.....	22
1.5.1.2 Tipos de síntesis.....	23
1.5.1.3 Fotocatálisis heterogénea con TiO ₂ inmovilizado.....	25
1.6 Reactores para fotocatálisis.....	27
1.6.1 Reactores solares para fotocatálisis.....	28
1.6.1.1 Tipos de reactores solares para fotocatálisis.....	29
1.6.1.2 Longitud de onda en la fotocatálisis solar e intensidad de luz.....	32
1.7 Fotocatálisis heterogénea con TiO ₂ aplicada al tratamiento de aguas residuales industriales.....	34
1.8 Integración de procesos biológicos y fotocatalíticos para el tratamiento de aguas.....	35
1.9 Desinfección como etapa final en el proceso de reutilización de aguas residuales.....	38
1.9.1 Daño celular por radiación solar.....	39
1.9.2 Desinfección fotocatalítica mediante TiO ₂	41
1.9.2.1 Modelo cinético de desinfección.....	44
1.9.2.2 Tratamientos de desinfección solar mediante fotocatálisis heterogénea.....	46
2. HIPÓTESIS.....	63
3. OBJETIVOS Y PLAN EXPERIMENTAL.....	63
3.1 Objetivo general.....	65
3.1.1 Objetivos Específicos.....	65
3.2 Plan experimental.....	66
4. MATERIALES Y MÉTODOS	71
4.1 Contaminantes y reactivos.....	73
4.1.1 Dicloroacético.....	73
4.1.2 Acetaminofén (ACT).....	73
4.1.3 Acetamiprid (ACP).....	74
4.1.4 Tiabendazol (TBZ).....	74

4.1.5 Imazalil (IMZ).....	75
4.1.6 Agua residual de la planta de Cítricos del Andarax.	77
4.2 Síntesis del TiO ₂ por sol-gel e impregnación de las esferas de vidrio.	78
4.2.1 Recubrimiento de las esferas por dip-coating.	79
4.2.2 Técnicas de caracterización del TiO ₂ inmovilizado en esferas de vidrio.	80
4.2.2.1 Microscopía electrónica de barrido.	80
4.2.2.2 Difracción de rayos X.....	81
4.2.2.3 Análisis termogravimétricos.....	83
4.2.2.4 Isotermas de adsorción y desorción de N ₂	83
4.3 Métodos analíticos.	85
4.3.1 Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis).....	85
4.3.1.1 Identificación de la longitud de onda de máxima absorción de los plaguicidas. 85	
4.3.1.2 Cuantificación del TiO ₂ presente en la solución por medio de espectroscopia UV-Vis.	85
4.3.1.3 Cuantificación de peróxido de hidrógeno por medio de UV-Vis.	86
4.3.2. Espectroscopia de emisión atómica de plasma por acoplamiento inducido (ICP) para la cuantificación del TiO ₂ libre en la solución.	86
4.3.3 Medición de la concentración de los contaminantes mediante Cromatografía Líquida de Ultra Resolución (UPLC-DAD).	87
4.3.4 Análisis de contaminantes a baja concentración a través de cromatografía líquida-espectrometría de masas (LC-MS).	89
4.3.4.1 Tratamiento de muestras para LC-MS. Extracción en fase sólida (SPE).	94
4.3.4.2 Extracción de las muestras de biomasa del RLF biológico.	96
4.3.5 Cromatografía iónica.	98
4.3.6 Análisis del carbono orgánico disuelto (COD).	100
4.3.7 Análisis de la demanda química de oxígeno (DQO).	102
4.3.8 Medida de los sólidos totales en suspensión (STS) (American Standard Methods). 103	
4.3.9 Medida de pH.	105
4.3.10 Medida de la conductividad.	105
4.4. Bioensayos.	105
4.5 Otros procedimientos experimentales.	110
4.5.1 Efecto de la adición de un aceptor de electrones (H ₂ O ₂).....	110
4.5.2 Especies reactivas.....	111
4.6 Foto-reactores. Descripción y procedimiento experimental.....	113
4.6.1 Foto-reactores a escala de laboratorio.	113
4.6.2 Reactores solares a escala planta piloto: Sistemas Captadores Cilindro Parabólicos Compuestos (CPC).....	115

4.7 Tratamiento biológico.	118
4.7.1 Reactor biológico de lecho fijo (RLF).	119
4.7.2 Acondicionamiento del RLF.	122
4.7.3 Operación del RLF en modo discontinuo.	123
4.7.4 Operación del RLF en modo continuo.	123
4.8 Desinfección fotocatalítica.	125
4.8.1 <i>Escherichia coli</i>	125
4.8.2 Preparación de suspensión bacteriana.	125
4.8.3 Procedimiento de cuantificación microbiológico.	126
4.8.4 Experimentos de desinfección en foto-reactor solar tipo CPC.	126
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	139
5.1 Caracterización del TiO ₂	141
5.1.1 Propiedades estructurales.	141
5.1.1.1 Análisis DRX.	142
5.1.1.2 Análisis BET.	144
5.1.1.3 Análisis Termogravimétrico (ATG).	145
5.2 Evaluación de la actividad fotocatalítica del TiO ₂ a escala laboratorio.	145
5.3 Evaluación de la actividad fotocatalítica del TiO ₂ en planta piloto solar.	148
5.3.1 Tratamiento fotocatalítico de acetaminofén bajo diferentes condiciones de reacción.	149
5.3.2 Pruebas de estabilidad mecánica.	152
5.4 Tratamiento fotocatalítico mediante TiO ₂ inmovilizado de plaguicidas procedentes de una industria agroalimentaria.	153
5.4.1 Evaluación de las especies reactivas que participan en la degradación del ACP, IMZ y TBZ a escala de laboratorio.	160
5.4.1.1 Degradación del TBZ.	161
5.4.1.2 Degradación del IMZ.	162
5.4.1.3 Degradación del ACP.	163
5.4.2 Evaluación de la eficiencia fotocatalítica de la adición de un aceptor de electrones (H ₂ O ₂).	165
5.5 Tratamiento biológico mediante RLF.	169
5.5.1 Fraccionamiento de la DQO del agua residual procedente del procesado de cítricos y verduras.	169
5.5.2 Acondicionamiento del RLF.	170
5.5.3 Tratamiento en modo de operación discontinuo del RLF.	175
5.5.3.1 Identificación y eliminación de los plaguicidas presentes en el agua residual de Cítricos del Andarax mediante RLF en modo de operación discontinuo.	180

5.5.3.2 Combinación de RLF con tratamiento terciario mediante fotocátalisis solar con TiO ₂ inmovilizado en esferas de vidrio.	182
5.5.4 Tratamiento RLF en modo de operación continuo.	184
5.5.4.1 Identificación y eliminación de los plaguicidas presentes en el sistema RLF en modo de operación continuo y su posterior tratamiento fotocatalítico con TiO ₂ inmovilizado.	190
5.5.5 Seguimiento de una mezcla conocida de plaguicidas TBZ, IMZ y ACP a elevada concentración en el sistema RLF.	192
5.5.5.1 Tratamiento del efluente del RLF con adición de los plaguicidas seleccionados por medio de fotocátalisis solar con TiO ₂ en un reactor CPC.	197
5.5.5.2 Comparación de la degradación con TiO ₂ inmovilizado sobre esferas de vidrio (y adición de H ₂ O ₂) frente a 200 mg L ⁻¹ de TiO ₂ en suspensión.	199
5.6 Tratamiento de desinfección con TiO ₂ inmovilizado en esferas de vidrio.	202
5.7 Desinfección y eliminación de plaguicidas.	207
6. CONCLUSIONES	223
Anexo I	237
Anexo II	238

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. 1. Total de recursos hídricos renovables, 2011 (m ³ per cápita por año) [FAO, 2014].....	3
Figura 1. 2. Esquema global del tratamiento de aguas residuales.....	8
Figura 1. 3. Tipos de sistemas secundarios.....	10
Figura 1. 4. Degradación de carbohidratos, proteínas y lípidos en aguas residuales mediante proceso anaerobio.....	12
Figura 1. 5. Sistema de fangos activos adheridos a soportes de polipropileno en el interior del RLF.....	14
Figura 1. 6. Posibles aplicaciones de los procesos de fotocatalisis solar heterogénea con TiO ₂	19
Figura 1. 7. Diagrama de activación de un semiconductor fotosensibilizado aplicado a la fotocatalisis (a) generación del e ⁻ /h ⁺ ; (b) oxidación del donador (D); (c) reducción del aceptor (A); (d) y (e) recombinación e ⁻ /h ⁺ en la superficie y en el interior de la partícula respectivamente.....	21
Figura 1. 8. Espectro de absorción del TiO ₂ y energía de activación de diferentes semiconductores.....	22
Figura 1. 9. Formas cristalinas del TiO ₂	23
Figura 1. 10. Reacciones que ocurren durante la activación del fotocatalizador en la degradación de los contaminantes en solución acuosa.....	25
Figura 1. 11. Luz de arco de xenón con filtros de luz ultravioleta prolongada (figura tomada de Q-lab corporation) (2014)).	28
Figura 1. 12. Características de los CPCs. A) Mecanismo de captación de la radiación solar en el CPC, B) Detalle de CPC empleado en aplicaciones fotocatalíticas, C) Materiales para la posible fabricación de reflectores CPCs [Blanco J. y cols., 2003].	31
Figura 1. 13. Transmitancia de diferentes materiales susceptibles de ser usados en la fabricación de tubos para fotorreactores.....	32
Figura 1. 14. Longitudes de onda emitidas por el Sol que alcanzan la superficie terrestre	33
Figura 1. 15. Clasificación de agentes infecciosos de acuerdo a su resistencia frente a diversos agentes desinfectantes [Rutal W.A. y cols., 2014].	41
Figura 1. 16. Representación molecular de <i>E.coli</i> . La bacteria Gram-positiva consiste en una membrana interna y una capa de peptidoglicano [Liu P. y cols., 2010].....	43
Figura 1. 17. Modelos cinéticos de fotodesinfección no lineal usando TiO ₂ [Marugan J. y cols., 2008].	45
Figura 4. 1. Elevador de impregnación.....	80
Figura 4. 2. Ley de Bragg.....	82
Figura 4. 3. Representación esquemática del proceso de ionización [Banerjee S. y cols., 2012].....	90
Figura 4. 4. Monitoreo de reacción múltiple (MRM) [www.absciex.com].	91
Figura 4. 5. Detector de masas AB SCIEX QTRAP® 5500.....	92

Figura 4. 6. Cartuchos SPE Oasis® HLB de la marca Waters.....	95
Figura 4. 7. Equipamiento para realizar la extracción en fase sólida.	96
Figura 4. 8. Diagrama explicativo sobre el fraccionamiento de la DQO.	106
Figura 4. 9. Respirómetro BM-Advance de SURCIS S.L.....	108
Figura 4. 10. Diagrama del fraccionamiento de la DQO.....	109
Figura 4. 11. a) Reactor de vaso de vidrio PYREX, b) reactor tubular de vidrio DURAN®, c) simulador Solar, Suntest, XLS + Heraeus.....	114
Figura 4. 12. a) Planta piloto solar CPC 16 tubos, b) Tanque de homogeneización y tubería de interconexión, c) Tubos empacados con TiO ₂ inmovilizado en esferas de vidrio, d) Piranómetro KIPP&ZONEN modelo CUV 3.	115
Figura 4. 13. Reactor biológico de lecho fijo.	119
Figura 4. 14. Diagrama del sistema biológico basado en RLF instalado en la PSA. ..	120
Figura 4. 15. Calibración del caudal que proporciona la bomba peristáltica WM en función de las revoluciones por minuto aplicadas.	120
Figura 5. 1. Imágenes SEM de la superficie del catalizador (a) esfera lavada con H ₂ SO ₄ , (b) esfera recubierta con TiO ₂ sintetizado + P25 a 400°C.	142
Figura 5. 2. Difractogramas de los materiales sintetizados por sol-gel con y sin TiO ₂ P- 25 tratados a temperaturas de 400°C y 100°C	143
Figura 5. 3. Curvas de ATG de los xerogeles sintetizados a 100°C y 400°C.	145
Figura 5. 4. Degradación en simulador solar (vaso PYREX) del ácido DCA, fotólisis y evolución de los cloruros durante el tratamiento fotocatalítico con TiO ₂ inmovilizado en esferas de vidrio en agua desionizada. pH _{inicial} = 5,0.....	147
Figura 5. 5. Degradación en reactor tubular tipo CPC (simulador solar), del DCA y la evolución de los cloruros durante el tratamiento fotocatalítico con TiO ₂ inmovilizado en esferas de vidrio en agua desionizada. pH _{inicial} = 5.....	148
Figura 5. 6. Espectros de absorción UV provenientes de los lavados de las esferas de vidrio con TiO ₂ inmovilizado.....	149
Figura 5. 7. Degradación fotocatalítica de 5 mg L ⁻¹ de ACT en el foto-reactor solar tipo CPC con TiO ₂ inmovilizado en esferas de vidrio. Matriz: agua desionizada, pH _{inicial} = 6,5.....	150
Figura 5. 8. Degradación fotocatalítica de 100 µg L ⁻¹ de ACT en diferentes matrices acuosas, con TiO ₂ inmovilizado en esferas de vidrio en el foto-reactor solar tipo CPC.	151
Figura 5. 9. Evaluación de la estabilidad del TiO ₂ inmovilizado en las esferas de vidrio durante el tratamiento fotocatalítico en el foto-reactor solar tipo CPC con agua real de efluente de EDAR.....	152
Figura 5. 10. Imagen SEM del TiO ₂ inmovilizado en esferas de vidrio antes (a) y después (b) de cinco ciclos de uso.	153
Figura 5. 11. Evolución del coeficiente de extinción molar de los plaguicidas y la irradiancia del simulador solar con la longitud de onda.....	154
Figura 5. 12. Fotólisis de 100 µg L ⁻¹ de TBZ, IMZ y ACP en agua desionizada. Individualmente y en mezcla.....	155

Figura 5. 13. Degradación fotocatalítica del TBZ en el foto-reactor solar tipo CPC con TiO ₂ inmovilizado en esferas de vidrio y en diferentes matrices acuosas.	157
Figura 5. 14. Degradación fotocatalítica del ACP en foto-reactor solar tipo CPC con TiO ₂ inmovilizado en esferas de vidrio y en diferentes matrices acuosas.	158
Figura 5. 15. Degradación fotocatalítica de IMZ en la planta piloto solar CPC con el TiO ₂ inmovilizado en esferas de vidrio y en diferentes matrices acuosas.	159
Figura 5. 16. Evolución del COD durante la degradación fotocatalítica de la mezcla de plaguicidas en el foto-reactor solar tipo CPC con TiO ₂ inmovilizado en esferas de vidrio y en diferentes matrices acuosas.	160
Figura 5. 17. Adsorción, fotólisis y degradación fotocatalítica de 100 µg L ⁻¹ de TBZ individualmente y en mezcla con el resto de plaguicidas. Influencia de la presencia/ausencia de 2-propanol (secuestrador de radicales hidroxilo).	161
Figura 5. 18. Adsorción, fotólisis y degradación fotocatalítica de 100 µg L ⁻¹ de IMZ individualmente y en la mezcla con el resto de plaguicidas. Influencia de la presencia/ausencia de secuestradores de radicales y especies reactivas.	162
Figura 5. 19. Adsorción, fotólisis y degradación fotocatalítica de 100 µg L ⁻¹ de ACP individualmente y en la mezcla con el resto de plaguicidas. Influencia de la presencia/ausencia de 2-propanol (secuestrador de radicales hidroxilo).	165
Figura 5. 20. Degradación de la mezcla de plaguicidas en agua real de efluente EDAR, 4 dosis de 100 mg L ⁻¹ de H ₂ O ₂ , pH _i = 8,0, DOC _i =29,5 mg L ⁻¹	166
Figura 5. 21. Degradación de la mezcla de plaguicidas en agua real de efluente de EDAR. 4 dosis de 200 mg L ⁻¹ de H ₂ O ₂ , pH _i = 8,1, DOC _i =25,2 mg L ⁻¹	168
Figura 5. 22. Degradación de la mezcla de plaguicidas en agua real de efluente EDAR. 2 dosis de 500 mg L ⁻¹ de H ₂ O ₂ , pH _i = 7,8, COD _i =25,4 mg L ⁻¹	169
Figura 5. 23. Metazoos y tecamebas observados en la fase de adaptación a 400x en campo claro in vivo.	171
Figura 5. 24. Acondicionamiento del sistema RLF con adiciones de ARI para obtener crecientes concentraciones iniciales de COD.	172
Figura 5. 25. Eliminación de NT presente en el agua residual de la planta de Cítricos del Andarax y formación de las especies N-NH ₄ ⁺ , N-NO ₃ ⁻ y N-NO ₂ ⁻	174
Figura 5. 26. A) Rotífero y <i>Arcella sp.</i> B) Rotífero clase Digononta. 40 x in vivo. ...	175
Figura 5. 27. Evolución del COD y OD durante el tratamiento de ARI en el RLF en modo de operación discontinuo.	176
Figura 5. 28. Eliminación del nitrógeno total y evolución de N-NH ₄ ⁺ , N-NO ₃ ⁻ , N-NO ₂ ⁻ durante el tratamiento en RLF en modo discontinuo.	178
Figura 5. 29. Seguimiento de los ácidos orgánicos de bajo peso molecular en el sistema RLF en modo discontinuo.	179
Figura 5. 30. Degradación fotocatalítica de los plaguicidas encontrados en el efluente RLF en modo de operación discontinuo con TiO ₂ inmovilizado en esferas de vidrio en el foto-reactor solar tipo CPC.	184
Figura 5. 31. Evolución del COD en la corriente de salida y del oxígeno disuelto en el sistema RLF en modo de operación en continuo. F ₁ = 1,0 mL min ⁻¹ , F ₂ = 1,7 mL min ⁻¹ , F ₃ = 2,3 mL min ⁻¹ , F ₄ = 2,6 mL min ⁻¹ , F ₅ = 2,8 mL min ⁻¹ , F ₆ = 3,0 mL min ⁻¹ , F ₇ = 4,0 mL min ⁻¹ , F ₈ = 4,4 mL min ⁻¹	185

Figura 5. 32. Amebas testáceas presentes durante el tratamiento del agua residual industrial de Cítricos del Andarax en el sistema RLF en modo de operación en continuo. A) <i>Arcellas sp.</i> , B) <i>Arcella hemisphaerica</i> . 40 x in vivo.	186
Figura 5. 33. A) Protista alveolado filofaríngeo (<i>Chilodonella uncinata</i>) y B) Ciliados peritricos (<i>Epistylis rotans</i>) presentes durante el tratamiento del agua residual industrial de Cítricos del Andarax en el sistema RLF en modo de operación en continuo. 40 x in vivo.....	186
Figura 5. 34. Variación de A) NT y N-NH ₄ ⁺ , B) N-NO ₃ ⁻ y N-NO ₂ ⁻ en el efluente RLF durante la operación en continuo. F ₁ = 1,0 mL min ⁻¹ , F ₂ = 1,7 mL min ⁻¹ , F ₃ = 2,3 mL min ⁻¹ , F ₄ = 2,6 mL min ⁻¹ , F ₅ = 2,8 mL min ⁻¹ , F ₆ = 3,0 mL min ⁻¹ , F ₇ = 4,0 mL min ⁻¹ , F ₈ = 4,4 mL min ⁻¹	188
Figura 5. 35. Microorganismos presentes en el sistema RLF a un flujo de 4,4 mL min ⁻¹ . A) Pequeños flagelados sin identificar, B) <i>Thiothrix I</i> , C) Actinomicetos nocardioformes (cuadro rojo) y <i>Uronema nigricans</i>	189
Figura 5. 36. Degradación fotocatalítica de los plaguicidas encontrados en el efluente RLF en modo de operación en continuo con TiO ₂ inmovilizado en esferas de vidrio en el foto-reactor solar tipo CPC.....	192
Figura 5. 37. A) Seguimiento del COD y evolución del oxígeno disuelto en el sistema RLF en modo de operación en continuo con adición de plaguicidas. B) Variación de NT, N-NH ₄ ⁺ , N-NO ₃ ⁻ , N-NO ₂ ⁻ en el efluente del RLF durante la operación en continuo con adición de plaguicidas.	196
Figura 5. 38. Degradación del TBZ, ACP e IMZ presentes en el efluente del RLF operado en modo continuo por medio de TiO ₂ inmovilizado sobre esferas de vidrio en una planta piloto solar CPC.	198
Figura 5. 39. Degradación de la mezcla de plaguicidas a 20,4 µg L ⁻¹ de ACP, 9,0 µg L ⁻¹ de IMZ y 12,6 µg L ⁻¹ de TBZ bajo diferentes condiciones de reacción.	200
Figura 5. 40. Degradación de la mezcla de plaguicidas presentes en el efluente RLF en modo de operación continuo con TiO ₂ inmovilizado y con adición de 500 mg L ⁻¹ de H ₂ O ₂	201
Figura 5. 41. Viabilidad de <i>E. coli</i> en oscuridad en planta piloto solar tipo CPC. (LD= Límite de Detección).	203
Figura 5. 42. Inactivación de <i>E. coli</i> bajo radiación solar natural y fotocátalisis solar con TiO ₂ inmovilizado y en suspensión (0,2 y 1 g L ⁻¹) en planta piloto solar tipo CPC. (LD= Límite de Detección).	205
Figura 5. 43. Inactivación de <i>E. coli</i> bajo radiación solar natural y fotocátalisis solar con TiO ₂ inmovilizado y en suspensión (0,2 y 1 g L ⁻¹) en planta piloto solar tipo CPC. (LD= Límite de Detección).	208
Figura 5. 44. Inactivación de <i>E. coli</i> bajo radiación solar natural y fotocátalisis solar con TiO ₂ inmovilizado y en suspensión (0,2 y 1 g L ⁻¹) en planta piloto solar tipo CPC. (LD= Límite de Detección).	209

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Ejemplos de contaminantes presentes en el agua.....	5
Tabla 1.2. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes.....	17
Tabla 1.3. Procesos avanzados de oxidación.....	18
Tabla 1.4. Métodos de inmovilización del TiO ₂ y sustratos.....	26
Tabla 1.5. Clasificación de los captadores.....	30
Tabla 1.6. Tratamiento fotocatalítico de aguas residuales industriales usando fotocatalisis heterogénea con TiO ₂	35
Tabla 1.7. Aplicación de procesos biológicos combinados con tratamientos basados en fotocatalisis heterogénea con TiO ₂ para el tratamiento de aguas residuales.....	38
Tabla 1.8. Aplicaciones de la fotocatalisis solar con TiO ₂ a la desinfección de aguas.....	47
Tabla 4.1. Propiedades físico-químicas de los contaminantes utilizados.....	76
Tabla 4.2. Características físico-químicas del agua residual de la planta de Cítricos del Andarax.....	78
Tabla 4.3. Reactivos para la síntesis del catalizador.....	79
Tabla 4.4. Método cromatográfico para la cuantificación y separación de la mezcla de plaguicidas.....	88
Tabla 4.5. Condiciones cromatográficas para la cuantificación y separación de plaguicidas por medio de LC-MS.....	92
Tabla 4.6. Condiciones del equipo QTRAP® 5500.....	93
Tabla 4.7. Parámetros optimizados para el análisis mediante QTRAP-MS/MS de los compuestos detectados en el agua residual de la planta de Cítricos del Andarax.....	93
Tabla 4.8. Condiciones para determinar aniones, cationes, aminas y ácidos carboxílicos por medio de Cromatografía Iónica.....	100
Tabla 4.9. Estrategia para la determinación y evaluación del efecto de la presencia de diferentes especies reactivas.....	113
Tabla 4.10. Características del reactor solar tipo CPC para fotocatalisis con TiO ₂ inmovilizado en esferas de vidrio.....	116

Tabla 4.11. Matrices acuosas utilizadas para evaluar la actividad fotocatalítica del TiO ₂ inmovilizado en esferas de vidrio. Parámetros iniciales.....	118
Tabla 4.12. Composición del influente simulado EDAR.....	122
Tabla 4.13. Complementos nutricionales para el lavado y acondicionamiento del RLF [Oller I.y cols., 2008].....	123
Tabla 5.1. Propiedades del material de referencia y materiales sintetizados por sol-gel con y sin TiO ₂ P-25, usado para el recubrimiento de las esferas.....	144
Tabla 5.2. Variación de concentración de aniones y cationes dentro del RLF antes y después de la fase de adaptación.....	173
Tabla 5.3. Caracterización del efluente del RLF operado en modo discontinuo.....	180
Tabla 5.4. Plaguicidas presentes en el sistema RLF en modo de operación discontinuo.....	182
Tabla 5.5. Caracterización del efluente del RLF operado en modo continuo.....	190
Tabla 5.6. Eliminación de plaguicidas presentes en el caudal de alimentación del RLF en modo de operación en continuo.....	191
Tabla 5.7. Seguimiento de la degradación de la mezcla de plaguicidas en el RLF operado en modo discontinuo.....	193
Tabla 5.8. Plaguicidas presentes en el sistema RLF y porcentaje de degradación en modo de operación en discontinuo.....	195
Tabla 5.9. Plaguicidas presentes en el sistema RLF y porcentaje de degradación en modo de operación en continuo.....	197

ABREVIATURAS

ACN	Acetonitrilo
ACP	Acetamiprid
ACT	Acetaminofén
ADN	Ácido desoxirribonucleico
ARI	Agua residual industrial
ARN	Ácido ribonucleico
ATG	Análisis termogravimétrico
ATP	Adenosintrifosfato
BC	Banda de conducción
BET	Brunauer, Emmett and Teller
BV	Banda de valencia
CC	Coefficiente de concentración
CEC	Capa extra celular
CI	Carbón inorgánico
CID	Disociación inducida por colisión
COP	Contaminantes orgánicos persistentes
CBZ	Carbendazim
COT	Carbono orgánico total
CPCs	Captadores tipo parabólico- compuesto
CPDs	Dímeros pirimidínicos de ciclobutano
CT	Carbono total
C-T	Concentración-tiempo
DBO ₅	Demanda biológica de oxígeno
DMT	Dimetoato
DCA	Ácido dicloroacético
DQO	Demanda química de oxígeno

DQO _f	Demanda química de oxígeno final
DQO _i	Demanda química de oxígeno inicial
DRX	Difracción de rayos X
E	Potencial de interacción
e^-/h^-	Par electrón/ hueco
e/m	Carga-masa
e_{bc}^-	Electrón de la banda de conducción
E _{bg}	Banda de energía prohibida
EDAR	Estación depuradora de aguas residuales
EPA	Agencia de protección medioambiental
ESI-MS	Ionización por electro spray
E _{UV,n}	Energía UV acumulada por unidad de volumen (kJ L ⁻¹)
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrógeno
h_{bv}^-	Hueco de la banda de valencia
HO [•]	Radical hidroxilo
HO ₂ [•]	Radical peroxil
hν	Fotones (solares)
I	Intensidad de radiación o irradiancia solar (Wm ⁻²).
IMZ	Imazalil
IMD	Imidacloprid
J	Julio (3.6 x 10 ⁻⁶ kW h)
k'	Constante pseudo-cinética.
KV	Alto potencial
LD	Límite de detección (UFC/mL)
log	Logaritmo
log K _{ow}	Logaritmo del coeficiente de partición octanol-agua
LPS	Lipopolisacáridos

MCOs	Micro-contaminantes orgánicos
SEM	Microscopía electrónica de barrido
MRM	Monitoreo de reacción múltiple
NCA	Normas de calidad ambiental
NREL	National renewable energy laboratory
NT	Nitrógeno total
NTU	Unidades nefelométricas de turbidez
O ₂ ^{•-}	Radical Superóxido
OC	Oxígeno consumido acumulado (mg O ₂ L ⁻¹)
OD	Oxígeno disuelto (mg O ₂ L ⁻¹)
PIR	Pirimetamil
PMB	Pirimicarb
PSA	Plataforma solar de Almería
P	Presión
PAOs	Procesos avanzados de oxidación
PCZ	Procloraz
PZC	Punto isoeléctrico (punto de carga cero)
Q _{UV}	Energía UV global acumulada por unidad de volumen (kJ L ⁻¹)
RD	Real decreto
RLF	Reactor biológico de lecho fijo
ROS	Especies reactivas de oxígeno
rpm	Revoluciones por minuto
Rs	Tasa de respiración dinámica (mg O ₂ /L h)
Rsp	Tasa de respiración dinámica por unidad de sólidos volátiles (mg O ₂ /g VSS h)
SBR	Reactor biológico secuencial
SC	Semiconductor

SODIS	Desinfección solar de agua
Sp	Superficie del captador
sp. (pl. spp.)	Especie, (plural, especies)
SPE	Extracción en fase sólida
SST	Sólidos totales
SSV	Sólidos volátiles
SW	Agua sintética
T	Temperatura absoluta
TBZ	Tiabendazol
TPB	Tóxicos persistentes y bioacumulativos
TG	Curva térmica
UFC	Unidades formadoras de colonias
UPLC	Cromatografía líquida de ultra resolución
\overline{UV}	Promedio de irradiancia UV incidente en la superficie de un captador (Wm^{-2})
UV	Ultravioleta
UV-A	Ultravioleta-A, rango longitud de onda 320-380 nm (UV cercano)
UV-B	Ultravioleta-B, rango longitud de onda 290-320 nm (UV medio)
UV-C	Ultravioleta-C, rango longitud de onda 190-290 nm (UV lejano)
V_i	Volumen iluminado del reactor
Vis	Visible
V_m	Volumen muestra
V_{Tot}	Volumen total (L)
θ_a	Ángulo medio de aceptación
λ	Longitud de onda (nm)

RESUMEN/ABSTRACT

RESUMEN

Las descargas acuosas provenientes de la industria alimentaria suponen un aumento de la contaminación de los recursos hídricos y pueden tener gran impacto en el medio ambiente ya que para la conservación y almacenamiento de la materia prima es necesaria la utilización de compuestos xenobióticos como los plaguicidas. En el año 2013, la Directiva del parlamento y del consejo europeo 2013/39/UE consideró identificar las causas principales de contaminación hídrica para realizar un tratamiento de las emisiones de contaminantes desde la misma fuente, de una forma sostenible y sin causar daños al medio ambiente. De acuerdo con esto, en los últimos años se han desarrollado nuevas tecnologías de oxidación química para la degradación de compuestos no biodegradables o tóxicos presentes en diferentes tipos de aguas residuales, como tratamiento terciario tras sistemas biológicos convencionales. En la actualidad, la combinación de reactores biológicos con procesos avanzados de oxidación foto-asistidos ha mostrado un gran potencial para la eliminación de contaminantes tanto a baja como a alta concentración. Los procesos avanzados de oxidación (PAOs) se basan en la generación de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), los cuales tienen un poder de oxidación de 2,80 V, ocupando el segundo lugar de las especies químicas altamente oxidantes. El proceso de fotocátalisis heterogénea con TiO_2 ha sido propuesto para la eliminación de diversos tipos de contaminantes presentes en agua, sin embargo, la recuperación del catalizador es un proceso complejo, y como consecuencia de esta limitación, actualmente se fomenta la investigación de diferentes técnicas de inmovilización del TiO_2 , así como diferentes tipos de sustrato. En el presente trabajo de investigación se propone la aplicación de fotocátalisis heterogénea solar con TiO_2 inmovilizado en esferas de vidrio como tratamiento terciario de un agua residual industrial procedente de una industria agroalimentaria (Cítricos del Andarax), ubicada en la provincia de Almería (España). En primer lugar, se realizó la caracterización del catalizador inmovilizado en esferas de vidrio utilizando técnicas como la Microscopía Electrónica de Barrido, la Difracción de Rayos X, análisis termogravimétricos e isothermas de adsorción y desorción de N_2 . Posteriormente se evaluó la actividad fotocatalítica y la estabilidad mecánica del TiO_2 inmovilizado en esferas de vidrio a escala planta piloto en un fotorreactor solar tipo CPC. La capacidad de degradación de contaminantes químicos persistentes mediante este tratamiento terciario, fue evaluada en diferentes matrices de agua: agua destilada, agua

de red sintética, efluente simulado de salida de Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR) y efluente real de EDAR, también a escala planta piloto utilizando captadores tipo CPC. Los resultados obtenidos mostraron que el TiO_2 inmovilizado es fotocatalíticamente activo y mecánicamente estable después de 5 ciclos de reacción utilizando acetaminofén como compuesto modelo en una matriz de agua real de efluente de EDAR. Por otro lado, se observó que la eficiencia fotocatalítica desciende a medida que se incrementa la complejidad de la matriz en la que se lleva a cabo el tratamiento. A continuación se abordó el estudio de la regeneración del efluente problema de la industria agroalimentaria mediante la combinación de un reactor biológico de lecho fijo (RLF) y un tratamiento terciario basado en fotocatálisis solar con TiO_2 inmovilizado sobre esferas de vidrio. De esta forma se pretendía aumentar la calidad del efluente y cumplir con los estándares de calidad autorizados para una posible reutilización en el propio proceso industrial (según el Real decreto 1607/2007). La identificación inicial de los contaminantes presentes en mayor concentración en el agua residual de esta industria agroalimentaria (imazalil, tiabendazol y acetamiprid) permitió realizar ensayos preliminares añadiendo la mezcla de estos plaguicidas a un efluente real de EDAR con el objetivo de evaluar su degradación mediante fotocatálisis solar con TiO_2 inmovilizado en un sistema de captadores tipo CPC. Por otro lado, se estudiaron las especies reactivas ($\bullet\text{OH}$, $\text{O}_2\bullet^-$, h^+ , etc.), que participan en la degradación de la mezcla de plaguicidas seleccionados mediante fotocatálisis solar heterogénea. Además se evaluó la mejora de la eficiencia en la eliminación de dichos contaminantes al adicionar un aceptor de electrones (500 mg L^{-1} de H_2O_2) al tratamiento fotocatalítico solar mediante TiO_2 inmovilizado, obteniendo un incremento en el porcentaje de degradación que llegó al 100% en imazalil, 87% en tiabendazol y 40% en acetamiprid, utilizando como matriz un efluente real de EDAR. Otro de los objetivos principales de esta tesis doctoral se centra en el estudio y evaluación de la eficiencia de tratamiento de un sistema biológico basado en un reactor de lecho fijo como alternativa a los sistemas secundarios que convencionalmente se emplean en las EDAR. En este sentido se obtuvo una capacidad máxima de eliminación de carga orgánica de $0,60 \text{ mg de COD h}^{-1} \text{ L}^{-1}$ ocupado por soportes, en el reactor de lecho fijo alimentando en continuo el agua residual procedente de Cítricos del Andarax. Además, se llevó a cabo el seguimiento de los procesos de nitrificación y desnitrificación mediante la monitorización de la concentración de nitrógeno total, amonio, nitrato y nitrito. La capacidad máxima de nitrificación de este sistema biológico en modo de operación continuo fue de $0,013 \text{ mg de N-NH}_4^+ \text{ h}^{-1} \text{ L}^{-1}$ ocupado por soportes. La

caracterización del efluente del reactor de lecho fijo mostró una concentración residual de aquellos plaguicidas adicionados al inicio del tratamiento biológico, cuya eliminación fue abordada mediante un sistema terciario de fotocátalisis solar con TiO₂ inmovilizado sobre esferas de vidrio a escala planta piloto en un fotorreactor solar tipo CPC. El sistema combinado RLF/TiO₂ inmovilizado sobre esferas de vidrio favorece la eliminación parcial de pirimicarb (88%), imazalil (88%), propamocarb (83%) y pirimetanil (50%), tras una energía acumulada UV de 18 kJ L⁻¹. Finalmente, se completó la evaluación de la eficiencia del tratamiento terciario mediante fotocátalisis solar con TiO₂ inmovilizado sobre esferas de vidrio como etapa de desinfección. Este estudio se desarrolló también a escala planta piloto con fotorreactores tipo CPC, utilizando la bacteria *Escherichia coli* como modelo de contaminación microbiana.

ABSTRACT

Continuous discharge of effluents coming from the agro-food industry could significantly increase contamination of water resources (both surface water and groundwater). This is mainly due to the presence of many xenobiotic compounds used for increased productivity or for pre- and post- harvest preservation of the fruits and vegetables used in the industry. In 2013, the European Unión Council Directive 2013/39/UE proposed identifying the main causes of water pollution in order to treat contaminant discharge at the source in a sustainable way and without harming the environment. In this context, conventional biological process do not always provide satisfactory results, especially for industrial wastewater treatment, since many of the organic substances are toxic or resistant to biological treatment. Today, biological processes combined with photo-assisted advanced oxidation processes (AOPs), have shown a great potential for treating different kinds of industrial wastewaters. The AOPs have been widely proposed as a highly efficient alternative for tertiary treatments in industrial and municipal wastewater treatment plants due to their versatility and ability to remove recalcitrant pollutants. AOPs are characterized by the production of hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$) able to oxidize and mineralize almost any organic molecule, yielding CO_2 and inorganic ions. The attention of researchers has been focused on AOPs that can be driven by solar radiation to avoid the high operating costs of UV lamps. Heterogeneous photocatalysis with TiO_2 has been suggested for the elimination of several types of contaminants in water due to its beneficial characteristics, including physical and chemical stability, low cost and toxicity, and excellent optical properties. However, as TiO_2 is used as slurry in water, it must be removed before water disposal. Recuperating the photocatalyst is a complex process and as a result of this, research in different immobilization techniques in various types of substrate has been gaining interest. This AOP has been proposed for eliminating pollutants contained in wastewater, such as pesticides, drugs and dyes, and for reuse of wastewater from paper mills, municipal treatment plants, etc. This work proposes the application of an advanced biological treatment using an Immobilized Biomass Reactor (IBR) combined with solar heterogeneous photocatalysis using TiO_2 immobilized on glass spheres for removal of pesticides from citrus processing plant wastewater (“Cítricos del Andarax”, Almería, Spain) in a parabolic compound collector (CPC) solar reactor. The first step was the synthesis and characterization of the catalyst to be immobilized on the glass spheres. The characterization methods used were scanning electron microscopy

(SEM), X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption/desorption isotherms and thermal gravimetric analysis. After the characterization, the photocatalytic activity and mechanical stability of the TiO₂ immobilized on glass spheres were evaluated in a parabolic compound collector (CPC) solar reactor. The photocatalytic efficiency of TiO₂ immobilized on glass spheres for removal of persistent pollutants was evaluated on different types of water: distilled water, synthetic moderately-hard fresh water, synthetic secondary municipal wastewater treatment plant (MWWTP) effluent and secondary effluent from the 'El Bobar' MWWTP in Almeria, Spain. The results showed that the TiO₂ immobilized on glass spheres was photocatalytically active and mechanically stable after being reused for five cycles in real MWWTP secondary effluent using acetaminophen as a test compound. However, the presence of organic/inorganic compounds in the matrix reduced the photocatalytic degradation rate. The next step was the study of regeneration of the effluent from an agro-food industry ("Cítricos del Andarax") by a combination of IBR and heterogeneous solar photocatalysis using TiO₂ immobilized on glass spheres. In this way, it was intended to increase the effluent quality in order to reach the accepted physico-chemical values and comply with the Spanish regulation for industrial wastewater reuse (Real decreto 1607/2007). Imazalil, thiabendazole and acetamiprid were found in major concentrations in the industrial processing wastewater of Cítricos del Andarax, which markets fresh and processed citrus fruit products. The above pesticides are used in citrus fruit production and for pre- and post-harvest protection. Secondary MWWTP effluent was spiked with imazalil, thiabendazole and acetamiprid so as to evaluate the TiO₂ immobilized on glass spheres in a CPC reactor. Furthermore, the major photoreactive species ($\bullet\text{OH}$, $\text{O}_2^{\bullet-}$, h^+ , etc.) involved in the heterogeneous photocatalytic degradation of the selected compounds were determined. The effect of the acceptor of electrons (500 mg L⁻¹ of H₂O₂) in the photocatalytic degradation was also evaluated, with the following results: 100% of imazalil was degraded, 87% of thiabendazole and 40% of acetamiprid, using a secondary MWWTP effluent as a matrix. Other objectives in this work were the evaluation of biological treatment based on immobilized biomass reactor as an alternative to conventional activated sludge treatments. For the treatment of industrial wastewater of Cítricos del Andarax in IBR, the maximum mineralization capacity of the biological system per volume of IBR occupied by the supports was 0.60 mg of DOC h⁻¹ L⁻¹ occupied by supports (in continuous mode). In addition, the nitrification and denitrification procedures were followed by the monitoring of total nitrogen, ammonium, nitrate and

nitrite. The maximum nitrification capacity was 0.013 mg of N-NH₄⁺ h⁻¹ L⁻¹ occupied by supports. The effluent obtained after IBR treatment contained a residual concentration of the pesticides added at the beginning of the treatment. The residual pesticides in the effluent were then treated by solar photocatalysis using TiO₂ immobilized on glass spheres in a CPC solar reactor.

Finally, the disinfection efficiency of tertiary treatment via solar photocatalysis with TiO₂ immobilized on glass spheres was also evaluated. This study was also done at pilot-scale in CPC photoreactors, using *Escherichia coli* bacteria as a model.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Problemática del agua. Escasez y contaminación.

El agua y la energía son recursos cruciales tanto para el desarrollo humano como para el avance socioeconómico sostenible. A nivel mundial, aproximadamente 768 millones de personas siguen sin acceso al agua y 2.500 millones permanecen sin acceso al saneamiento mejorado. Debido a la falta de agua potable y para saneamiento, más de 4.000 millones de casos de enfermedades diarreicas, causan de 3 a 4 millones de defunciones, sobre todo entre los niños. Según el informe de las naciones unidas sobre el desarrollo de los recursos hídricos en el mundo, en el presente año el consumo de agua y energía continuará creciendo significativamente en las próximas décadas para satisfacer las necesidades de poblaciones y economías en crecimiento. Se espera que en el 2050, la demanda mundial de agua, en términos de consumo de agua, ascienda un 55%. En la figura 1.1 se puede observar que en el año 2011, muchos países ya contaban con un déficit de agua.

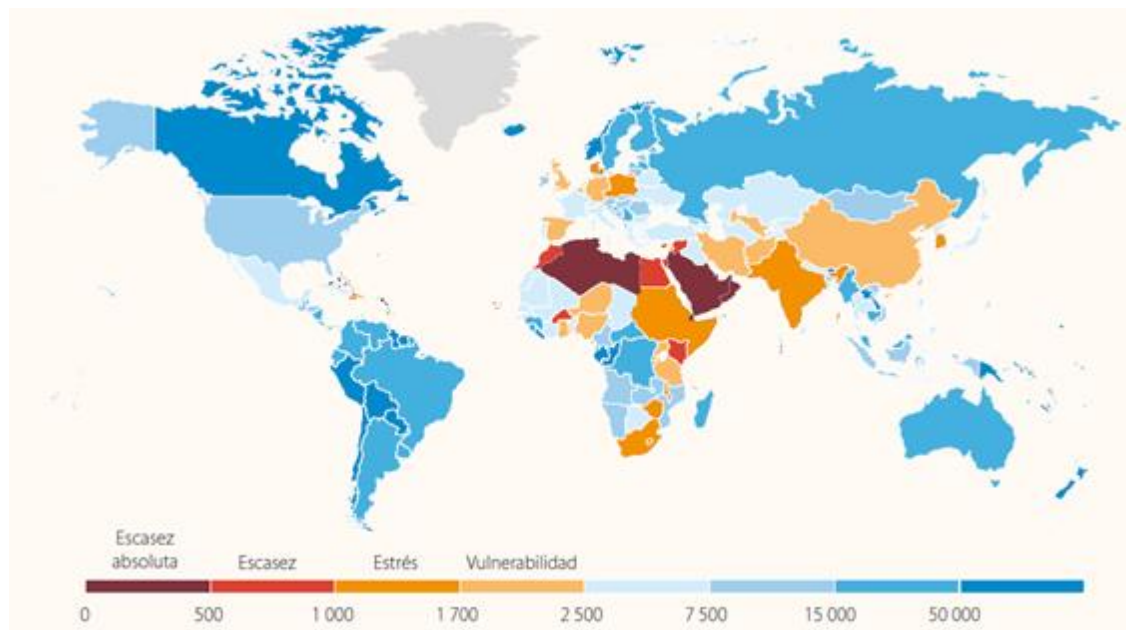


Figura 1. 1. Total de recursos hídricos renovables, 2011 (m³ per cápita por año) [FAO, 2014].

A nivel mundial, las proporciones de consumo son aproximadamente, 70% agropecuaria, 11% municipal y 19% industrial [FAO, 2014].

Estos consumos de agua van en aumento debido al crecimiento exponencial de la población y, en consecuencia, producen un aumento de la contaminación de los recursos

hídricos [Galvis A. y cols., 2014]. En este sentido, diversos compuestos orgánicos son usados por la sociedad en gran cantidad para procesos industriales, el cuidado de la salud, tanto de humanos como de animales, así como en la producción y preservación de los alimentos.

La industria, los municipios y la agricultura usan el 10% del agua global proveniente de los mantos freáticos, generando a su vez una corriente de aguas residuales, que son descargadas en los ríos, lagos, aguas subterráneas o en aguas costeras. Estas aguas residuales contienen numerosos compuestos químicos en concentraciones variables. Alrededor de 300 millones de toneladas de compuestos sintéticos son utilizados anualmente en la generación de productos industriales y de consumo (ver tabla 1.1); por otro lado, la agricultura usa cada año más de 140 millones de toneladas de fertilizantes y plaguicidas.

Tabla 1.1. Ejemplos de contaminantes presentes en el agua.				
Origen/Us	Tipo	Ejemplos	Problemas relacionados	Referencia
Industria química	Solventes	Tetraclorometano	Contaminación del agua para beber	Nadal M. y cols., (2007); Botalova O. y cols., (2009).
	Intermediarios	Metil-t-butiléter		
	Petroquímica	BETEX (benceno, tolueno, xileno)		
Productos industriales	Aditivos	Ftalatos	Afectan el sistema reproductor en animales	Kim S. K. y cols., (2010).
	Lubricantes	PCBs (bifenilos policlorados)	Biomagnificación y fácil movilidad	Mboula M. V. y cols., (2013).
Productos consumibles generales	Detergentes	Surfactante: Alkilfenol etoxilados	Subproducto de su degradación anaerobia: alcofenoles. Disruptores endocrino	EPA-744-F-99-008
	Fármacos	Antibióticos, analgésicos, etc.	Resistencia bacteriana	Stackelber P. y cols., (2004).
	Hormonas	Etinilestradiol	Feminización de los peces	Rodríguez R. V., (2014).
	Productos del cuidado personal	Filtros solares (Benzofenoles, oxibenzona)	Disruptores hormonales y alergénicas	Nakagawa Y., (2002).
	Pesticidas	Biocidas		Metabolitos persistentes y efectos tóxicos
Atrazina			Posiblemente cancerígeno en humanos.	Jiménez M. y cols., (2011).
Compuestos naturales /Geogénicos	Metales Pesados	Mercurio, cadmio, plomo, etc.	Riesgos para la salud humana y problemas en la calidad del agua para beber	Montenegro M. M. y cols., (2012).
	Inorgánicos	Arsénico, selenio, fluoruro, uranio		Soares R.M., (2009).
	Cianotoxinas	Microcistina		EPA 832-F-99-062
Desinfección/oxidación	Productos de desinfección	Cloruro, trihalomentanos, ácido haloacético, bromuro		

Tabla adaptada de Schwarzenbach R.P. y cols., 2006.

La Unión Europea ha listado más de 100.000 compuestos químicos de los cuales más de 30.000 son usados diariamente [EINECS, 2014]. Los contaminantes son clasificados en diversos grupos, por ejemplo: según su función química, compuestos químicos de nueva estructura, mismo compuesto pero uso distinto (industrial o de consumo). Los contaminantes también se pueden clasificar de acuerdo a sus efectos tóxicos, mecanismos de acción o bien fuentes de contaminación. Algunos contaminantes se pueden encontrar en el medio acuático como “macro-contaminantes”, por ejemplo: ácidos, sales, nutrientes y materia orgánica en concentraciones de $\mu\text{g L}^{-1}$ a mg L^{-1} . El aumento de estos compuestos pueden ocasionar un deterioro en la calidad del agua debido a una

disminución en la concentración del oxígeno y la proliferación de algas tóxicas [Schwarzenbach R. P. y cols., 2006]. Desde la década de los 70, se comenzó a dar prioridad a las sustancias llamadas “tóxicos persistentes y bioacumulativos” (TPB) o “contaminantes orgánicos persistentes” (COP). Estos compuestos además de ser tóxicos para los organismos acuáticos o para los mamíferos, son persistentes, es decir, se degradan con dificultad en el medio ambiente y además son bioacumulativos, esto es, que tienden a acumularse en el organismo de los seres vivos. Debido a estas características, no existen niveles seguros de exposición, emisión o vertido de los TPB [Daughton C. G., 2004]. Por otro lado, se encuentran los micro-contaminantes orgánicos (MCOs), estos compuestos se definen como productos químicos que se encuentran en cantidades traza, es decir en concentraciones por debajo de $\mu\text{g L}^{-1}$. Diferentes actividades han contribuido a la presencia de diversos contaminantes en el medio ambiente. En este sentido, las descargas de aguas residuales provenientes de la industria alimentaria tienen gran impacto en el medio ambiente ya que para la conservación y almacenamiento de la materia prima es necesaria la utilización de compuestos xenobióticos como los plaguicidas [Lapworth D. L. y cols., 2012; Xie W. y cols., 2011]. Otro tipo de contaminantes que han sido objeto de estudio en los últimos años son los “productos farmacéuticos y de cuidado personal” (PFCP) [EPA, 2014].

1.2 Marco legislativo.

La Unión Europea desde los años 70, ha realizado una reestructuración y expansión de su política en materia de aguas. En un inicio, la legislación comunitaria concerniente al agua estuvo enfocada hacia objetivos y niveles de calidad mínimos para ciertos tipos de agua como la de baño, agua para la cría de moluscos y las destinadas al consumo humano. Sin embargo en los años noventa, se implementó la Directiva de Aguas Residuales -*Directiva 91/271/CEE*- con el objetivo de resolver los problemas de contaminación provenientes de aguas residuales urbanas, del sector agrícola y de las grandes instalaciones industriales [Directiva 91/271/CEE]. Esta directiva establece las medidas necesarias que los Estados miembros tienen que adoptar para garantizar que las aguas residuales urbanas provenientes de asentamientos urbanos y aglomeraciones (de más de 10.000 personas) sean recolectadas y tratadas adecuadamente antes de su vertido, pero no fue hasta el año

2000, con la Directiva Marco del Agua (2000/60/EC), cuando se definieron parámetros para la protección de la calidad en las aguas, así como un nuevo régimen para la prevención y control de la contaminación química de aguas superficiales, subterráneas, estuarios y aguas costeras; con la finalidad de prevenir el deterioro del agua en términos de calidad ecológica y química, para promover el uso y consumo sostenible, basándose en una protección del recurso a largo plazo [Directiva 2000/60/CE]. Esta directiva, además de establecer estrategias para combatir la contaminación del agua, exigió nuevas medidas específicas de controles de la contaminación, así como normas de calidad ambiental (NCA). Así, en el 2008 se modificó la directiva con el objeto de establecer NCA de conformidad, de acuerdo con las disposiciones y objetivos de la Directiva 2000/60/CE. En la directiva 2008/105/CE se establecieron NCA consideradas como límites de concentración para las 33 sustancias prioritarias identificadas en la Decisión nº 2455/2001/CE y otros 8 contaminantes que ya estaban regulados, en donde las sustancias en cuestión no deben superar determinados umbrales con respecto a la concentración media anual con el fin de garantizar la calidad del medio acuático a largo plazo y una concentración máxima admisible de la sustancia, medida de forma puntual con el objetivo de limitar los picos de contaminación a corto plazo.

Considerando que la contaminación de las aguas superficiales debido a compuestos químicos que son arrojados continuamente a las fuentes de agua pueden resultar un peligro para el medio ambiente por provocar efectos adversos tales como: la toxicidad aguda y crónica en los organismos acuáticos, acumulación de contaminantes en el ecosistema, pérdida de hábitats y biodiversidad. En el año 2013, la Directiva 2013/39/UE consideró necesario identificar las causas de contaminación y realizar un tratamiento de las emisiones de contaminantes en la misma fuente de una forma sostenible y sin causar daños al medio ambiente. Además, se modificó la lista de sustancias prioritarias mediante la identificación de nuevas sustancias con el objetivo de tomar acciones prioritarias a nivel comunitario [ver anexo I, Normas de Calidad Ambiental para Sustancias Prioritarias y para otros Contaminantes (2013)]. Esta lista de sustancias prioritarias debe tenerse en cuenta en los planes hidrológicos para el período 2015 a 2020, con el fin de lograr el buen estado químico de las aguas superficiales. De forma específica, la regeneración de las aguas residuales industriales es un tema de gran importancia para la investigación debido al consumo exponencial de agua que dicha actividad presenta [aguas.org.mx (05 de junio 2014)].

1.3 Tratamientos para la regeneración de aguas residuales.

La preocupación por la preservación del agua, ha llevado a desarrollar e innovar tratamientos para la regeneración y reúso de diferentes tipos de aguas residuales. El aumento en el uso de agua regenerada favorece los recursos financieros, técnicos e institucionales. En la actualidad, una amplia gama de tratamientos están disponibles dependiendo del tipo de agua a regenerar y la calidad del agua tratada. El agua residual procedente de residuos eliminados por residencias, instituciones, comercios, industrias, establecimientos, etc., generalmente tiene un oxígeno disuelto elevado, agentes patógenos o causantes de enfermedades, elevada carga de materia orgánica, nutrientes que estimulan el crecimiento de algas en el agua, compuestos inorgánicos, minerales y sedimentos.

Las aguas residuales se clasifican en cuatro categorías: aguas residuales domésticas, aguas residuales industriales, infiltración o efluente y aguas pluviales. La representación global del tratamiento básico de las aguas residuales se muestra en la figura 1.2.

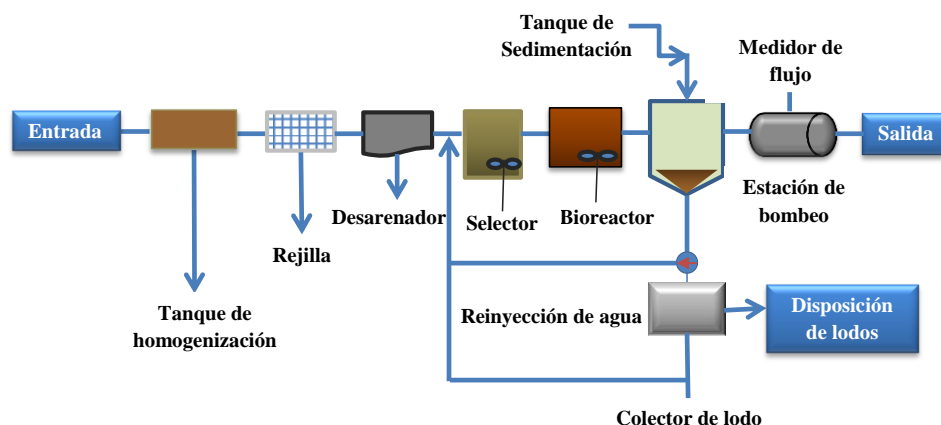


Figura 1. 2. Esquema global del tratamiento de aguas residuales.

El proceso convencional para el tratamiento de las aguas residuales municipales consta de tres pasos:

Tratamiento pre-primario: el objetivo principal de esta etapa es la eliminación de los sólidos gruesos y otros materiales grandes (madera, ropa, plásticos, basura, etc.) que a menudo se encuentran en las aguas residuales crudas.

Tratamiento primario: este paso está diseñado para eliminar compuestos orgánicos e inorgánicos mediante procesos físicos de sedimentación y flotación. En este tratamiento se elimina aproximadamente el 25-50% de la demanda química de oxígeno, 50-70% de los sólidos en suspensión (SS) y un 65% de grasa y aceite.

Tratamiento secundario: implica la oxidación de la materia orgánica disuelta por medio de la utilización de fangos biológicamente activos, que luego se separan por decantación y filtración.

Tratamiento terciario: se conoce también como tratamiento avanzado, el cual está destinado a conseguir una calidad del efluente superior a la del tratamiento secundario, éste puede ser de carácter físico o químico [Sonune A. y cols., 2004].

1.4 Tecnologías aplicadas al tratamiento secundario de aguas residuales industriales.

La calidad de las aguas residuales industriales tratadas en una estación depuradora de aguas residuales (EDAR), varía de acuerdo al tipo de influente. En general, la tecnología de depuración más aplicada en las EDAR se basa en tratamientos convencionales biológicos que favorecen la eliminación o disminución de la carga orgánica [Ratola N. y cols, 2012] y que llevan aparejados costes de operación y mantenimiento bajos en comparación con las nuevas técnicas de oxidación química. La depuración de las aguas residuales mediante reactores biológicos se lleva a cabo a través de varios métodos, entre los cuales está el tratamiento aerobio, el anaerobio o bien, una combinación de ambos (Ver figura 1.3).

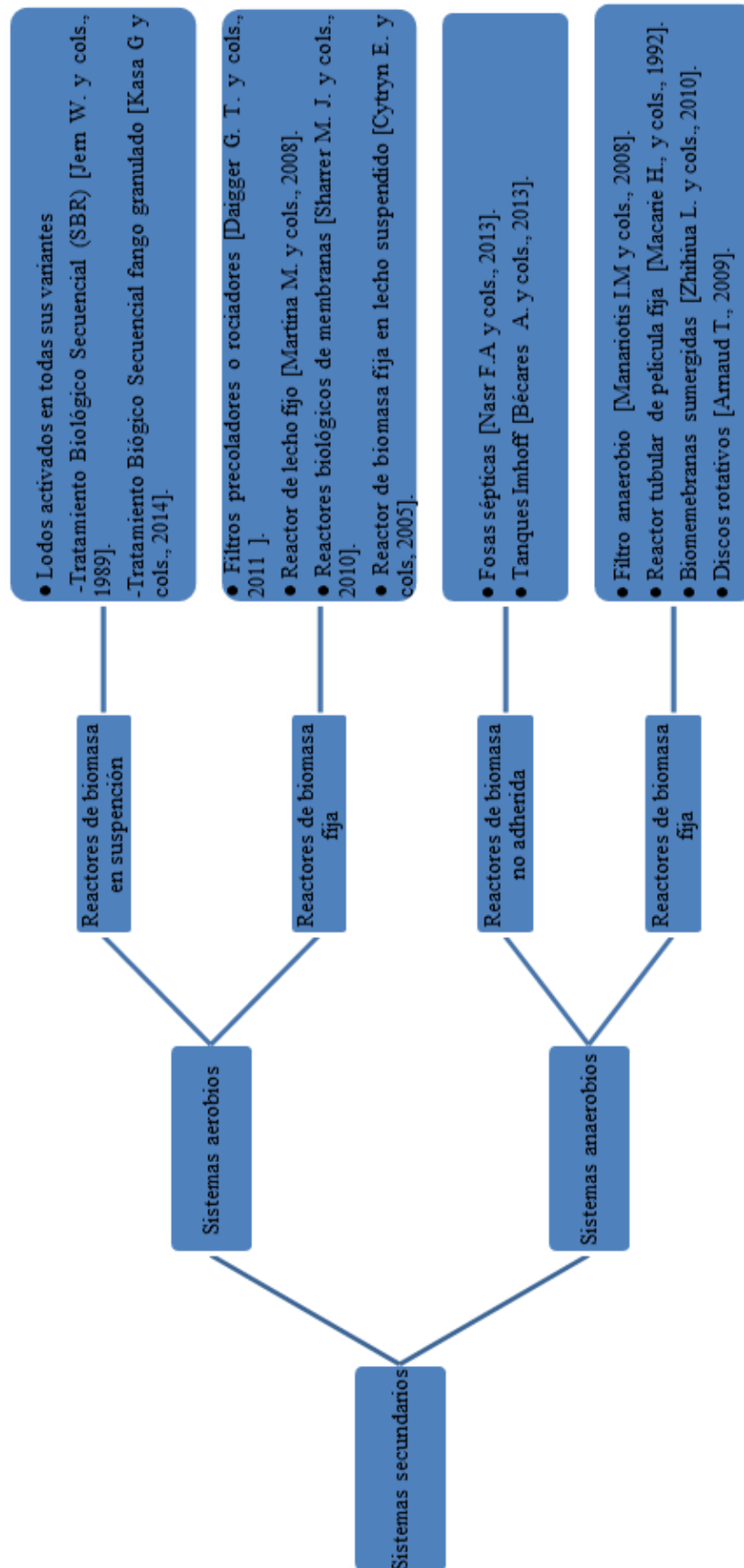
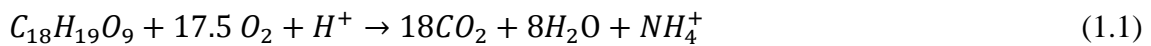
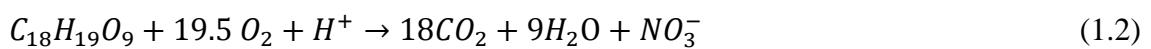


Figura 1. 3. Tipos de sistemas secundarios.

En general, los tratamientos **aerobios** tienen por objetivo degradar materia orgánica disuelta y coloidal a dióxido de carbono, además de eliminar diversos nutrientes como nitrógeno, fósforo y sulfato. La materia orgánica en general se puede asemejar a la fórmula química $C_{18}H_{19}O_9$, la oxidación de ésta a CO_2 por la acción de los microorganismos se representa por las siguientes reacciones [Ramalho R. S. y cols., 1996]:



(Sin nitrificación)



(Con nitrificación)

En cuanto a los procesos **anaerobios** son aquellos en los que la operación se lleva a cabo en ausencia de oxígeno. En dicho proceso interviene una amplia variedad de microorganismos que presentan una relación simbiótica (ver figura 1.4). La degradación anaerobia de la materia orgánica requiere la intervención de diversos grupos de bacterias facultativas y anaerobias estrictas, las cuales utilizan en forma secuencial los productos metabólicos generados por cada grupo. En la digestión anaerobia de la materia orgánica se involucran tres grandes grupos tróficos y cuatro pasos de transformación [Madigan M., 2011].

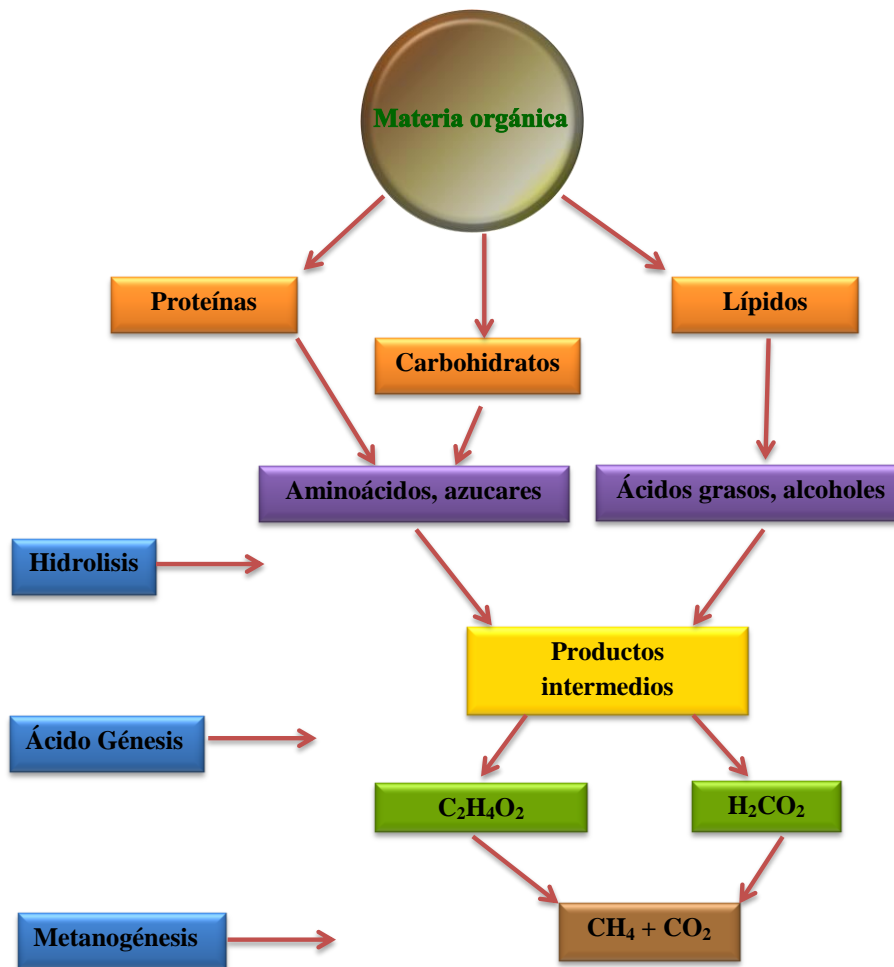


Figura 1. 4. Degradación de carbohidratos, proteínas y lípidos en aguas residuales mediante proceso anaerobio.

Muchas son las tecnologías basadas en tratamientos biológicos que se han desarrollado con el fin de encontrar el proceso más económico y eficiente para la regeneración de diferentes tipos de aguas residuales industriales. En la actualidad, los reactores biológicos secuenciales tipo tanque agitado (SBR, siglas en inglés) son empleados principalmente en las EDAR municipales como tratamiento convencional. Estos sistemas han sido una opción atractiva para todo tipo de aguas residuales debido a su flexibilidad y bajo coste de operación, sin embargo, surge la necesidad de realizar modificaciones con el fin de aumentar su eficiencia de cara a la depuración de aguas residuales industriales de especiales características y complejidad. En este sentido, es importante destacar que las descargas de aguas residuales en mayor volumen son las procedentes de la industria agroalimentaria. Estas industrias se caracterizan por tener elevadas cargas orgánicas variables, así como un alto contenido en nutrientes, que dificulta su tratamiento con técnicas convencionales [Guieysse B. y cols., 2014]. Por ejemplo, una actividad

importante en la industria agroalimentaria es la producción de aceite de oliva, cuya producción mundial anual es de 2,6 millones de toneladas, siendo el área del Mediterráneo el mayor productor. Este tipo de aguas residuales se caracteriza por tener valores de carbono orgánico total (COT) de 35-200 g L⁻¹, dentro de los cuales el 10% procede de compuestos fenólicos. Mientras tanto, la demanda biológica de oxígeno (DBO₅) se encuentra entre 15 y 135 g L⁻¹. Para la regeneración de este tipo de aguas residuales se ha estudiado el empleo de sistemas tipo SBR, obteniendo un 90% de eliminación de la materia biodegradable y un 60% de eliminación de polifenoles. Sin embargo, la presencia de materia orgánica no biodegradable remanente, entre la que se encuentran restos de polifenoles, obligó a afrontar nuevos estudios sobre la combinación del tratamiento biológico con procesos de ultrafiltración, ósmosis inversa y nanofiltración, con los que se logró mejorar la calidad del efluente significativamente [Günay A. y cols., 2013; Chiavol A. y cols., 2014]. Tradicionalmente los tratamientos anaerobios también han sido una opción viable para la depuración de aguas residuales del sector agroindustrial. Wang y cols., estudiaron la aplicación de un reactor anaerobio de lecho móvil para el tratamiento de las aguas residuales de la industria del queso, logrando eliminar entre un 73% y un 86% de la demanda química de oxígeno [Wang S. y cols., 2009]. Los reactores biológicos de membrana también son objeto de estudio para la regeneración de las aguas residuales provenientes de la industria agroalimentaria, con este sistema se ha logrado una eliminación del 99% de sólidos suspendidos y un 99.7 % de turbidez. [Katayon S. y cols., 2004].

Los sistemas biológicos de membrana se caracterizan por desarrollar un crecimiento bacteriano ya sea en suspensión o en biopelícula. Estos tipos de reactores han tenido efectos positivos en el tratamiento de las aguas residuales industriales, principalmente las procedentes de la industria alimentaria. Sin embargo existen algunos inconvenientes provocados principalmente por el ensuciamiento de las membranas que lleva a reducir el flujo de caudal a través de la membrana. En base a esto, en los últimos años están apareciendo nuevas tecnologías aplicables al tratamiento biológico, una de ellas es la de cultivos mixtos o híbridos. Estos reactores biológicos están diseñados para eliminar carbono y/o nitrógeno, en el que las bacterias están adheridas a soportes móviles.

Reactores de lecho fijo (RLF).

El uso de reactores de lecho fijo para el tratamiento de aguas residuales industriales que presentan alta carga orgánica (industria alimentaria, papelera, de celulosa, etc.), ofrece una serie de ventajas respecto a los sistemas convencionales tipo SBR, entre las cuales se incluyen: reducción del volumen del reactor, no requieren recirculación de biomasa al reactor desapareciendo los problemas relacionados con la sedimentabilidad del fango y el control de la purga, y simplificación de las tareas de operación y control. Además, estos sistemas tienden a operar de manera más estable bajo condiciones transitorias, como las fluctuaciones en el sustrato, en la concentración de oxígeno disuelto, y en el pH y la temperatura.

El principio básico del RLF es el crecimiento de la biomasa en soportes que suelen ser de polipropileno variando la superficie específica. Dichos soportes se mantienen fijos en el reactor biológico ocupando alrededor del 90% del volumen total del mismo. Permite modos de operación aerobios o anóxicos aunque en aeración continua los sistemas suelen presentar caminos preferenciales para el oxígeno que provocan pequeñas zonas anóxicas en el interior del lecho (Fig. 1.5).



Figura 1. 5. Sistema de fangos activos adheridos a soportes de polipropileno en el interior del RLF.

En general, cuando el sistema es empacado, las bacterias o microorganismos se quedan adheridos en la superficie del soporte empleado. La calidad de la biopelícula formada dependerá de las condiciones de trabajo tales como el pH, la temperatura, la concentración de oxígeno disuelto, COT, etc., así como de sus características superficiales como hidrofilia y carga superficial. El mecanismo de adhesión de las bacterias sobre los

soportes ha sido estudiado por diversos autores. Flemming y cols., describieron que la adhesión primaria de la biomasa en la superficie era principalmente por la formación de puentes de hidrogeno, fuerza de van der Waals y/o interacciones electrostáticas. Esta adhesión podía ser irreversible por la generación de sustancias exopoliméricas, las cuales actúan como pegamento [Flemming H. y cols., 1999]. Weber y cols., estudiaron la formación de flóculos en el tratamiento de aguas residuales de maltería. En la etapa de formación, observaron una interacción entre protozoos ciliados de la subclase *Peritrichia* y bacterias asentadas en flóculos de fangos. Posteriormente, las bacterias comenzaron a proliferar y a formar grandes colonias; también se observó la presencia de hongos filamentosos. Esta colonización se mejoró adicionalmente por ciliados, que proporcionaron un continuo flujo de nutrientes hacia la biopelícula. Además, observaron material extracelular de sustancias poliméricas que favorecía la adhesión de los flóculos en la superficie del material [Weber S. D. y cols., 2007; Jördening H. J. y cols., 2005]. La formación de la biopelícula como se observa en la figura 1.5 se da tanto en las paredes de los soportes, como en su cara interna y externa. Las capas internas que forman la biopelícula entran en anaerobiosis haciendo que el sistema sea un cultivo mixto o híbrido, es decir que tenga zonas aeróbicas y anaeróbicas, favoreciendo la eliminación de carbono y nitrógeno. Además, la presencia también de biomasa inactiva dentro de la biopelícula aumenta la robustez del sistema global al permitir la supervivencia de la biomasa activa de la superficie de la biopelícula que se alimenta de dicha materia en períodos de espera en los que el reactor no es alimentado. Gracias a este efecto la conocida “purga de fangos” no es necesaria en este tipo de reactores biológicos.

Los RLF han sido empleados para la eliminación de algunos compuestos recalcitrantes como simazina, logrando su eliminación entre el 62.4% y el 70% en el mismo agua residual [Martina M. y cols., 2008]. Moreira y cols., estudiaron el tratamiento de un agua residual procedente del lavado de botellas de plástico que contenían plaguicidas utilizando el sistema RLF. En el agua residual detectaron 90 plaguicidas en gran concentración ($>10 \text{ mg L}^{-1}$), después del tratamiento biológico la cantidad de COT disminuyó entre el 40 y el 54%, así como la concentración de los plaguicidas. Sin embargo, debido a la persistencia de los contaminantes, se estudió la aplicación de diversos procesos avanzados de oxidación (PAOs) como tratamiento terciario, con el objetivo de favorecer la eliminación de los plaguicidas remanentes [Moreira F. C. y cols., 2012].

Características de los soportes.

Diversos materiales como biolita, puzolana, bentonita, carbón activo, polietileno, etc., han sido investigados a nivel de laboratorio para el empaquetado de los sistemas RLF. Algunos aspectos importantes a considerar en la elección de los soportes es la forma y tamaño uniforme, con el objeto de obtener un lecho uniforme en toda la longitud del reactor. Por otro lado las propiedades físico-químicas del soporte son muy importantes, ya que éste estará en contacto directo con el flóculo. Algunos de los requerimientos para la elección correcta del material del soporte se resumen a continuación [Hidalgo M. D. y cols., 2002]:

- ✓ Disponibilidad del material en grandes cantidades.
- ✓ Bajo coste.
- ✓ Baja densidad del material con el objeto de minimizar la resistencia mecánica al burbujeo de aire desde el fondo del reactor.
- ✓ El tamaño aconsejable está entre 0.1-0.5 mm. Las partículas pequeñas permiten mejorar la adhesión de los microorganismos. Sin embargo, por debajo del rango recomendado genera problemas de estabilidad del flóculo.
- ✓ Suficientemente resistentes para soportar la abrasión física.
- ✓ El soporte debe proporcionar una superficie irregular que proteja la biomasa de la abrasión, además debe tener una superficie específica máxima para la colonización bacteriana.
- ✓ Inercia química y capacidad de adsorción.

El tratamiento por medio de reactores biológicos es una opción factible y deseable para la regeneración de aguas residuales, sin embargo, en algunos casos es necesaria la aplicación de un tratamiento terciario que favorezca la eliminación de aquellos compuestos recalcitrantes tales como plaguicidas, productos farmacéuticos, disruptores endocrinos, etc. En este sentido, en los últimos años se están aplicando de forma exitosa diferentes PAOs debido a su alta eficiencia en comparación con los tratamientos convencionales.

1.5 Procesos avanzados de oxidación (PAOs).

Los procesos avanzados de oxidación han sido ampliamente estudiados y aplicados en las últimas décadas para el tratamiento de diversos tipos de aguas residuales y con diferentes objetivos específicos. En la actualidad, el número de publicaciones científicas relativas a esta temática sigue en aumento. Los PAOs se caracterizan por la generación de oxidantes extremadamente reactivos y no selectivos como el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). Como se observa en la tabla 1.2, el radical hidroxilo tiene el segundo mayor potencial de oxidación después del flúor.

Tabla 1.2. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes	
Especie	E^0 (V, 25°C)
Flúor	3,03
Radical hidroxilo	2,80
Oxígeno atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de hidrógeno	1,78
Radical perhidroxilo	1,70
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Yodo	0,54

El radical hidroxilo puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o utilizando otras fuentes de energía (Ver tabla 1.3) [Yang L. y cols., 2014; Huang C. P. y cols., 1993].

Tabla 1.3. Procesos avanzados de oxidación	
Oxidación Química	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-). ➤ Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2). ➤ Proceso Fenton (Fe^{+2}/H_2O_2). ➤ Oxidación electroquímica (Electro-Fenton). ➤ Plasma no térmico. ➤ Descarga electrohidráulica-ultrasonido.
Oxidación fotocatalítica	<ul style="list-style-type: none"> ➤ O_3/Ultravioleta (UV). ➤ H_2O_2/UV. ➤ Fotólisis del agua (UV) en vacío (UVV). ➤ Proceso foto-Fenton y relacionadas. ➤ Fotocatálisis heterogénea (TiO_2/UV). ➤ Ultrasonido/UV.
Tecnología de oxidación hidrotérmica	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Oxidación con aire húmedo. ➤ Proceso de oxidación catalítica térmica.
Otros procesos avanzados de oxidación	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Oxidación por activación del radical libre sulfato ($SO_4^{\cdot -}$).

La mayoría de los PAOs pueden ser aplicados al tratamiento de aguas residuales, tanto a pequeña como a gran escala. Además, pueden ser usados de forma independiente, combinándolos entre ellos o bien con otros métodos convencionales. Esto permite también su aplicación en el tratamiento de suelos, purificación de aire, y desinfección por inactivación de bacterias y virus. Gracias a su alta eficiencia en la eliminación de compuestos recalcitrantes, estos tratamientos han sido ampliamente empleados para la regeneración de aguas residuales industriales [Vogelpoh A. y cols., 2007; Yang S. y cols., 2008].

En general, los procesos fotocatalíticos tales como: O_3/UV , H_2O_2/UV , foto-Fenton, Ultrasonido/UV y fotocatalisis heterogénea (TiO_2/UV) son las más estudiados debido no sólo a su alta eficiencia en la eliminación de contaminantes, sino también porque pueden utilizar como fuentes de energía tanto la luz artificial como la luz solar. El uso de radiación solar en los procesos fotocatalíticos favorece una disminución en el consumo energético, generando un tratamiento sostenible y amigable con el medio ambiente [Muñoz I., 2005, Naddeo V. y cols., 2009]. La aplicación de estos sistemas como tratamiento terciario ha favorecido la eliminación de microcontaminantes y del carbono orgánico total refractario procedente de industrias papeleras, de hidrocarburos contenidos en agua residual de refinería, reducción de metales, etc. [Baig S. y cols., 2001; Stepnowskia P. y cols., 2002; Kim I. y cols., 2009; Michael I., 2007; Litter M., 2007].

En particular, la creciente aplicación de los procesos de fotocatalisis solar heterogénea como tratamiento terciario radica principalmente en que no es necesario controlar la temperatura ni la presión en el sistema, el oxígeno requerido para la reacción se obtiene directamente de la atmósfera, y finalmente, el catalizador debe ser inerte en diversas matrices, inocuo, económico y puede ser reusado. Este proceso hace uso de la radiación ultravioleta cercana (UV) del espectro solar ($\lambda < 400$ nm) para la activación del catalizador, que en medio acuoso y con oxígeno disuelto favorece la generación de especies oxidantes como el radical $\cdot\text{OH}$.

1.5.1 Fotocatálisis heterogénea.

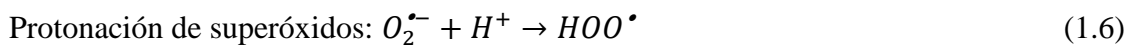
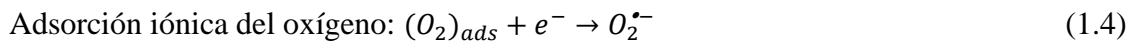
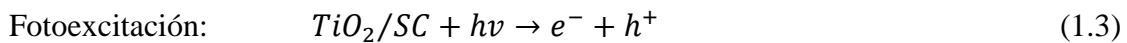
En los últimos años, la aplicación de los procesos de fotocatalisis heterogénea ha despertado un gran interés científico, que queda patente con las más de 2000 publicaciones generadas en diversas áreas del conocimiento, desde el desarrollo de nuevos materiales fotocatalíticos, como las implicaciones que estos nuevos procesos pueden tener desde el punto de vista ambiental. En la figura 1.6 se resumen las posibles aplicaciones de los procesos de fotocatalisis heterogénea con TiO_2 estudiadas hasta la fecha [Nakata K. y cols., 2012].



Figura 1. 6. Posibles aplicaciones de los procesos de fotocatalisis solar heterogénea con TiO_2 .

El mecanismo fotofísico y fotoquímico del proceso de fotocatalisis ha sido descrito en diversas publicaciones [Nakata K. y cols., 2012; Ohtani B., 2010]. En general, el proceso fotocatalítico se basa en la transferencia de carga a través de la interfase formada entre un semiconductor iluminado y una solución acuosa.

Los semiconductores (SC) son sólidos que generalmente suelen ser óxidos (TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3) o calcogenuros (ZnS , CdS). Se caracterizan por tener una estructura electrónica que comprende una banda de valencia de menor energía (BV) ocupada por electrones y una banda de conducción de mayor energía (BC) sin electrones. Estas bandas están separadas por una región desprovista de niveles de energía, y la diferencia de energía entre las dos bandas es llamada banda de energía prohibida E_{bg} [Litter M. 1999]. Cuando un fotón con una energía igual o mayor a la E_{bg} del semiconductor es absorbido por éste, un electrón (e^-) es promovido de la banda de valencia a la banda de conducción, generando un hueco (h^+) en la banda de valencia. Esto provoca la formación del par e^-/h^+ , desencadenando una serie de reacciones al mismo tiempo:



Los radicales hidroperoxil formados en la reacción 1.6, también pueden reaccionar con los e^- , ayudando a prolongar el tiempo de vida del hueco foto-generado:



Ambas reacciones se llevan a cabo en la superficie del semiconductor fotoexcitado mediante luz artificial o radiación solar. La recombinación entre el hueco y el electrón no se llevará a cabo, a menos que el oxígeno sea secuestrado por el electrón e^- para formar superóxidos $O_2^{\bullet-}$, este radical es protonado para formar otro radical (hidroperoxil HO_2^{\bullet}) y

subsecuentemente se formará el H_2O_2 [Gaya U. I. y cols., 2008]. El par e^-/h^+ puede ser recombinado para liberar energía en forma de calor o bien reaccionar como donadores o aceptores con las especies adsorbidas en la superficie. En la figura 1.7 podemos observar los procesos que se generan durante la activación del semiconductor fotosensibilizado aplicado a la fotocatalisis [Carp O. y cols., 2004].

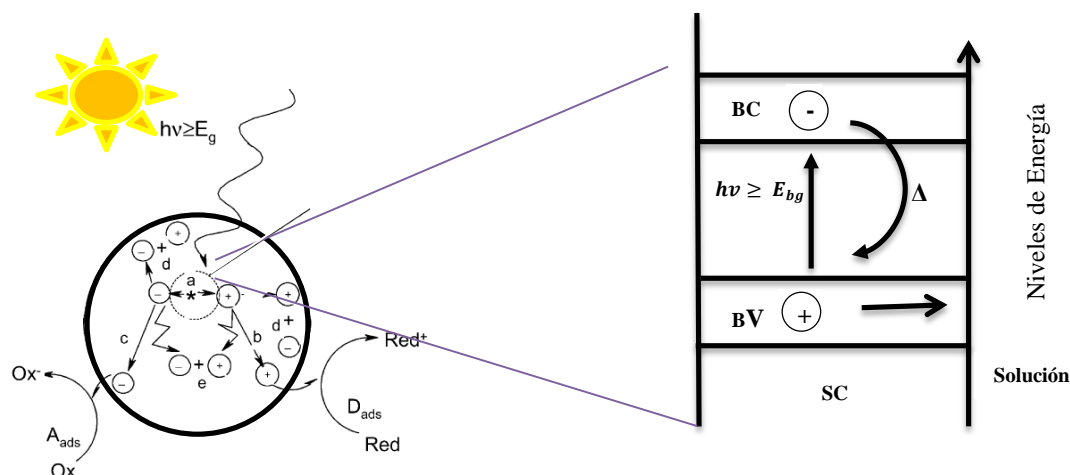
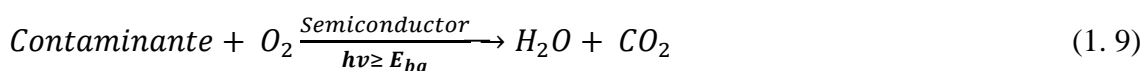


Figura 1. 7. Diagrama de activación de un semiconductor fotosensibilizado aplicado a la fotocatalisis (a) generación del e^-/h^+ ; (b) oxidación del donador (D); (c) reducción del aceptor (A); (d) y (e) recombinación e^-/h^+ en la superficie y en el interior de la partícula respectivamente.

En este contexto, el semiconductor fotocataliza la oxidación del contaminante usando el oxígeno disuelto para llevarlo a su mineralización como muestra la reacción 1.9.



Para que un semiconductor sea utilizado como fotocatalizador para la desinfección o descontaminación solar de aguas, éste debe ser química y biológicamente estable, fotocatalíticamente activo, fácil de producir y ser activo en el rango del espectro solar. En este sentido, el dióxido de titanio (TiO_2) cumple las anteriores condiciones, es de importancia científica, gracias a sus propiedades ópticas, dieléctricas y fotocatalíticas, y suele usarse ampliamente para convertir la energía solar en energía química que mediante la oxidación y reducción de contaminantes en medio acuoso, y bajo ciertas condiciones, favorece la obtención de hidrógeno, de hidrocarburos, así como la descontaminación y desinfección de aguas.

1.5.1.1 Fotocatálisis heterogénea con dióxido de titanio (TiO_2) en suspensión.

En los últimos años se han estudiado diferentes tipos de semiconductores, sin embargo el TiO_2 ha demostrado tener una de las mayores actividades fotocatalíticas [Pichat P., 2014; Xu H. y cols., 2014].

El TiO_2 puede ser activado utilizando luz ultravioleta solar, debido a que la energía que separa su banda de valencia y banda de conducción es superada por la energía que contiene parte del espectro solar ($390 \text{ nm} > \lambda > 300 \text{ nm}$) (Fig. 1.8) [Malato S. y cols., 2009].

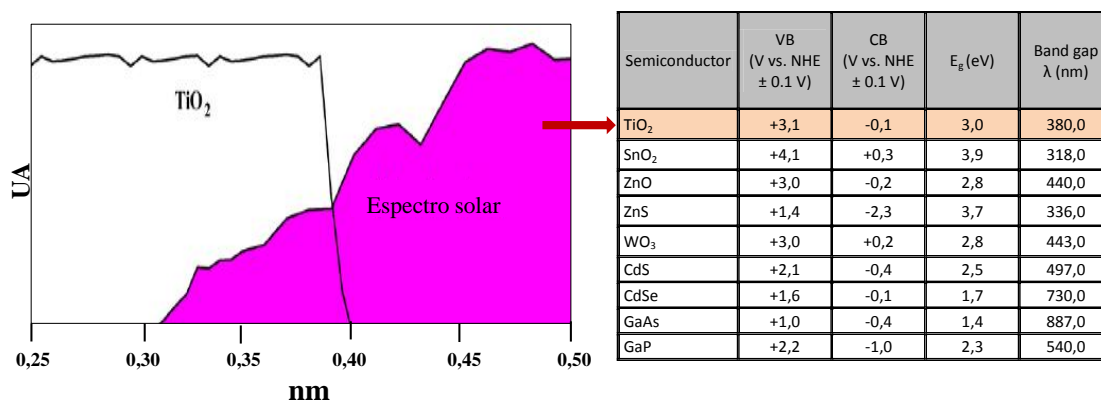


Figura 1. 8. Espectro de absorción del TiO_2 y energía de activación de diferentes semiconductores.

El TiO_2 se puede encontrar bajo tres formas cristalinas: rutilo, anatasa y broquita (Fig. 1.9). Los tres poliformos pueden ser sintetizados, formándose anatasa y broquita, los cuales son transformados termodinámicamente a rutilo al aplicarles temperaturas de aproximadamente $600 \text{ }^\circ\text{C}$. En las tres formas, los átomos del titanio (Ti^{4+}) son coordinados por seis átomos de oxígeno (O_2^-), formando octaedros (TiO_6). La combinación de rutilo y anatasa promueve la separación del par e^-/h^+ , debido a que tras la absorción de fotones y la generación de dicho par, el electrón es transferido de la banda de valencia del rutilo hacia la fase anatasa, reduciendo de este modo la recombinación y al mismo tiempo mejorando la actividad fotocatalítica [Malato S. y cols., 2009].

En cuanto a la estructura electrónica, el TiO_2 se clasifica como un semiconductor tipo n, debido a la presencia de vacantes de oxígeno, que son compensadas por la presencia de

iones de Ti^{3+} , que actúan como donadores de electrones, siendo los electrones (e^-), los principales portadores de carga [Canda R. J. y cols., 2004].

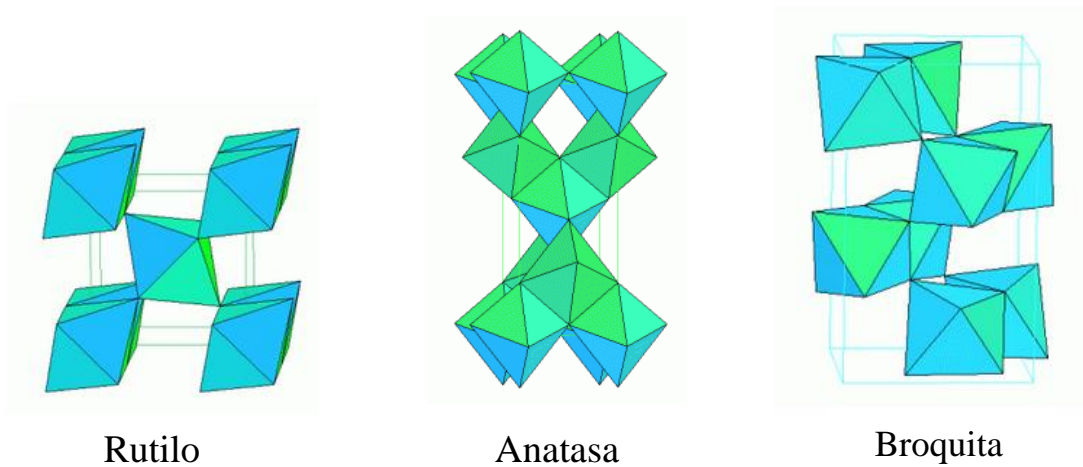


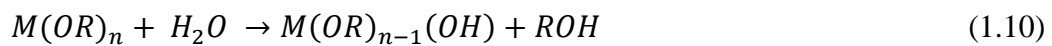
Figura 1. 9. Formas cristalinas del TiO₂.

1.5.1.2 Tipos de síntesis.

La actividad fotocatalítica del TiO₂ dependerá de sus cristalinidad, área superficial y porosidad. Diversos estudios se han enfocado en desarrollar métodos de síntesis del TiO₂ con el objeto de mejorar sus características físico-químicas. Uno de los métodos de síntesis de TiO₂ más moderno estudiado en los últimos años ha sido el que emplea vapor de condensación [Sungmin C. y cols., 2011]. En este caso, el catalizador sintetizado se utilizó para la degradación de azul de metileno en donde obtuvieron un aumento en la oxidación fotocatalítica, sin embargo, se obtuvieron cristales pequeños debido a la reducción de colisiones y coalescencia de las partículas que dificultan su recuperación. Por otro lado, la síntesis de TiO₂ por métodos hidrotermales fue evaluada para la degradación fotocatalítica de colorantes en agua residual, obteniéndose partículas muy pequeñas, observándose además baja eficiencia fotocatalítica y fotónica [Yang J. J. y col., 2013]. La síntesis por sol-gel es el método más ampliamente utilizado gracias a sus diversas ventajas, entre las que destaca la facilidad para la inmovilización del TiO₂ sobre diferentes sustratos. Además, con este método, las características físico-químicas del catalizador, tales como el área superficial y el tamaño del cristal, se ven mejoradas favoreciendo la actividad fotocatalítica de dicho material [Lopez L. y cols., 2010].

En la síntesis mediante la técnica de sol-gel, el TiO_2 es usualmente preparado por hidrólisis y policondensación de alcóxidos de titanio ($Ti(OR)_n$) para formar oxipolímeros, que posteriormente forman redes de óxidos.

1. Hidrólisis: El alcóxido introduce el grupo funcional activo OH, el cual después reacciona para formar una solución polimérica, generando finalmente un gel:

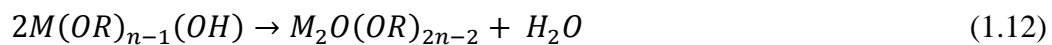


2. Condensación

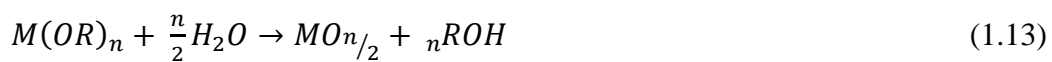
De-hidratación:



3. De-alcoholación:



Reacción global:



La hidrólisis es un paso que debe ser controlado para obtener redes de óxido de titanio homogéneo. La condensación usualmente es acompañada de la formación de un gel, y posteriormente se lleva a calcinación. La temperatura de calcinación es importante para terminar la formación de los cristales y para eliminar los compuestos orgánicos procedentes de la síntesis. Por otro lado, es necesario controlar la temperatura, ya que a elevadas temperaturas las microestructuras del TiO_2 se ven afectadas, y por lo tanto su actividad fotocatalítica [Su C. y cols., 2004].

1.5.1.3 Fotocatálisis heterogénea con TiO_2 inmovilizado.

En general, existen dos formas de utilizar el TiO_2 , la primera es en partículas finas dispersas o suspendidas en un medio líquido y la otra es inmovilizada en diversos materiales en capas finas. Cuando el TiO_2 se aplica en suspensión, su actividad fotocatalítica es eficiente debido a que tiene un área superficial suficiente para favorecer la transferencia de masa, lo que beneficia la interacción de los contaminantes con la superficie del catalizador, los cuales pueden ser degradados mediante diferentes mecanismos de reacción (Fig. 1.10.) [Feigelson L. y cols., 2000].

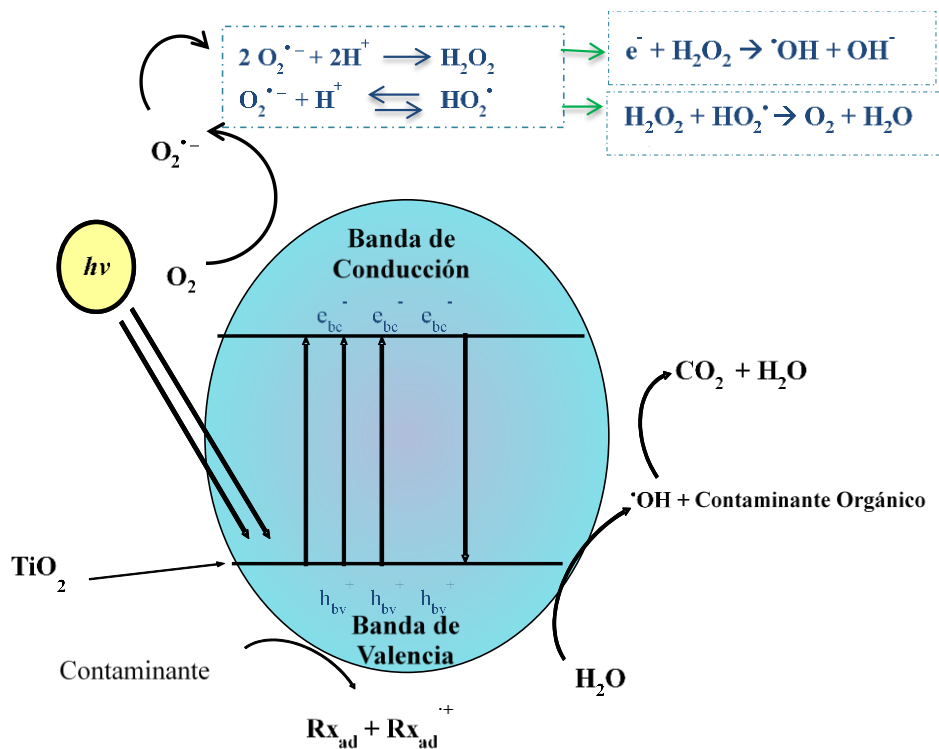


Figura 1. 10. Reacciones que ocurren durante la activación del fotocatalizador en la degradación de los contaminantes en solución acuosa.

Muchos son los estudios realizados utilizando TiO_2 en suspensión para el tratamiento de diversos tipos de aguas residuales; sin embargo el catalizador tiene que ser recuperado al término de cada tratamiento fotocatalítico. Para la recuperación del catalizador, se han propuesto procesos físicos, como sedimentación y filtración tras realizar cambios de pH [Fernández-Ibáñez P. y cols., 2003]. Sin embargo, en la práctica, aparecen dificultades al proceso de recuperación debido a la no retención de algunas partículas que generan

turbidez. En base a esto, se están investigando diferentes técnicas de inmovilización del TiO_2 , así como diferentes tipos de sustratos que permitan eliminar la fase de postratamiento para la separación y recuperación del catalizador en suspensión.

Para que un material pueda ser utilizado como soporte, debe ser químicamente estable, permitir el paso de la luz UV, de bajo costo y el catalizador debe presentar una buena adsorción sobre el mismo. Por otro lado, también es importante que la técnica de inmovilizar el TiO_2 sea simple, económica y capaz de recubrir materiales con geometría compleja, a la vez que se mantienen las propiedades fotocatalíticas del catalizador. En base a esto, diferentes técnicas de inmovilización de TiO_2 en sustratos sólidos han sido investigadas por diferentes autores (Tabla 1.4) [Byrne J. A. y cols., 1998; Bideau M. y cols., 1995].

Método de inmovilización	Sustrato recubierto
Dip-coating en suspensión	Esferas de vidrio Tubos de vidrio Discos de vidrio Láminas de óxido recubiertas Vidrio Silica gel Arena
Sol-gel	Cuarzo Fibras ópticas Esferas de vidrio Silica Gel Discos de vidrio Láminas de óxido recubiertas Vidrio
Térmica	Titanio Aleaciones de titanio
Anodización de TiCl_3	Láminas de óxido recubiertas Vidrio, Ti, Pt y Au.
Recubrimiento electroforético	Acero inoxidable
Plasma spray	Aleación de titanio.
Recubrimiento en aerosol	Vidrios huecos
Sputtering	Vidrio Cuarzo
Deposición en fase líquida	Discos de vidrio

En este sentido, se conoce que el TiO_2 inmovilizado sobre vidrio forma puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de la superficie del catalizador y el oxígeno del borosilicato durante su tratamiento térmico, lo que le confiere una estabilidad mecánica adicional al recubrimiento [Chan H. C., 2003; Hosseinia S. N., 2007]. De acuerdo con estos estudios previos y considerando otras ventajas como su alta porosidad, la ausencia de toxicidad y su bajo coste, en esta tesis doctoral se han seleccionado las esferas de vidrio como soporte idóneo para el TiO_2 [Lazar M. A., 2012, Miranda-Garcia N. y cols., 2010].

También es ampliamente conocido que en el caso de emplear catalizadores inmovilizados, el área superficial disminuye notablemente, y puesto que la mayoría de las reacciones de oxidación-reducción de los contaminantes en medio acuoso se lleva a cabo en la superficie del catalizador, esta circunstancia puede dar lugar a una bajada en la eficiencia en comparación con el uso del catalizador en suspensión. En consecuencia, el uso de un sistema inmovilizado para aplicaciones de tratamiento de aguas, requiere optimizar la configuración del fotorreactor con objeto de favorecer la iluminación de la mayor parte del catalizador inmovilizado aumentando así los sitios activos en el mismo. En el siguiente apartado se describen algunos fotorreactores utilizados para este fin.

1.6 Reactores para fotocatalisis.

En el diseño de un reactor fotocatalítico es importante considerar la geometría del reactor, así como los materiales a utilizar, ya que de esto dependerá la distribución de luz, la homogenización del sistema así como la eficiencia del proceso. En general, un reactor fotocatalítico debe tener:

- ❖ Elevada área iluminada de catalizador por unidad de volumen del reactor.
- ❖ Buena transferencia de masa entre el medio y los sitios reactivos.
- ❖ Favorecer la incidencia de los fotones para que el catalizador pueda utilizarlos en el proceso fotocatalítico.

Entre los reactores fotocatalíticos más utilizados a escala de laboratorio se encuentran los sistemas en recirculación continua o en modo de operación discontinua (con agitación magnética), estos reactores son iluminados mediante lámparas. Como ya se ha comentado, cuando el TiO_2 es irradiado con una energía mayor que su E_{bg} (3.2 eV) genera estados excitados de elevada energía (e^-/h^+). Esta irradiación puede ser artificial (uso de lámparas) o bien irradiación solar [Sousa M. A., 2013, Cruz N. y cols., 2013]. Para

fotocatálisis heterogénea utilizando luz artificial, las lámparas más comúnmente usadas en los reactores fotocatalíticos emiten en el rango de 300-450 nm. En este rango se encuentran las lámparas de mercurio y de arco de xenón compacto. Estas lámparas proporcionan luz en un rango de $\lambda < 400$ nm, esencial para activar algunos fotocatalizadores como el TiO_2 . Con respecto a la intensidad de las lámparas empleadas para fotocátalisis se encuentran entre 2 y 135 mW cm^{-2} [Blanco J. y cols., 2004]. Este tipo de lámpara puede ser adaptada a diversos sistemas fotocatalíticos como los simuladores solares. Los simuladores solares permiten trabajar a escala de laboratorio simulando la radiación solar con un haz de luz colimado y uniforme, garantizando una irradiación lo más cercana posible al espectro solar, ya que el uso de filtros de masa de aire permite simular la luz del sol a partir de una fuente de luz de xenón (ver figura 1.11).

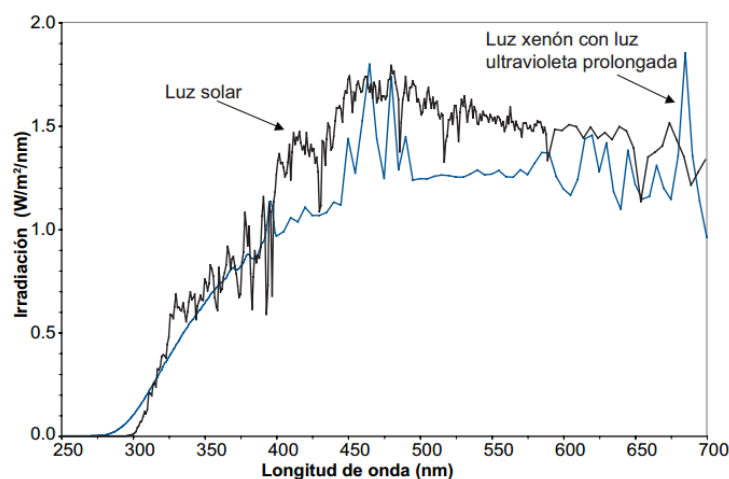


Figura 1. 11. Luz de arco de xenón con filtros de luz ultravioleta prolongada (figura tomada de Q-lab corporation) (2014)).

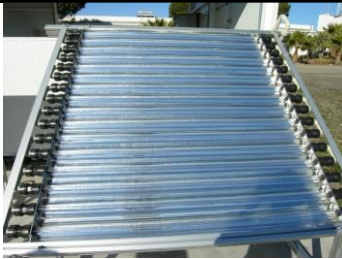


1.6.1 Reactores solares para fotocátalisis.

Los primeros fotorreactores empleados para fotocátalisis solar se basaban en la utilización de captadores tipo cilíndrico-parabólicos originalmente diseñados para aplicaciones solares térmicas y cuya estructura soporta una superficie altamente reflectante y concentradora de la luz UV con forma de parábola. Este sistema fue modificado reemplazando el tubo receptor por un tubo de Pyrex[®], por el que fluía el agua contaminada. Este tipo de captadores, además, cuentan con uno o dos motores controlados por un

sistema de seguimiento solar de uno o dos ejes, respectivamente. En estas condiciones, toda la radiación solar es reflejada en el plano de apertura y concentrada en el tubo absorbedor, el cual se encuentra en el foco geométrico de la parábola. Con esta configuración de reactor solar, el National Renewable Energy Laboratory (NREL, USA), comenzó sus experiencias de fotocátalisis solar para el tratamiento de aguas en los laboratorios Sandia (Albuquerque, Nuevo México, EEUU), a finales de la década de los 80. El reactor utilizado fue un captador cilíndrico parabólico de un solo eje, con una apertura de 2,13 m y un largo de 36,4 m, dando un área de apertura de 465 m², el captador concentraba la radiación solar 50 veces. Posteriormente, en 1990, en la Plataforma Solar de Almería se modificó un captador tradicionalmente usado en aplicaciones de energía solar térmica (tipo Helioman, Mannesmann), con un volumen total de 419 L, seis módulos de captadores cilindro-parabólicos conectados en serie y con un sistema de seguimiento solar doble axial. En este caso, los rayos solares se concentran mediante espejos parabólicos (tamaño de apertura = 192 m²) y reflejados hacia un tubo de vidrio borosilicatado. Sin embargo, experimentalmente se encontraron pérdidas en el rendimiento fotónico UV, causadas por la reflectividad y translucidez. A partir de esos estudios el interés de los científicos se centró en el diseño de reactores fotocatalíticos específicos para el tratamiento de aguas residuales con el objetivo de aumentar la eficiencia en la eliminación de contaminantes y en la desinfección, y, al mismo tiempo, reducir los costes de operación y mantenimiento [Malato S. y cols., 2002].

1.6.1.1 Tipos de reactores solares para fotocátalisis.

Hoy en día, existen diferentes sistemas de captadores solares, pudiéndose clasificar de acuerdo a su nivel de concentración. El coeficiente de concentración (CC) es la relación entre el área de apertura y el área de absorción. El CC está relacionado directamente con sistemas de temperatura y de acuerdo a este criterio hay tres tipos de captadores [Alfano O. M. y cols., 2000; Malato S. y cols., 2007]:

Tabla 1.5. Clasificación de los captadores	
Tipo de captadores solares	Diseño
No-concentradores	
Media concentración o media temperatura (150-400°C)	
Alta concentración o alta temperatura (> 400°C)	

Los captadores solares no concentradores son los más utilizados para aplicaciones de tratamiento de aguas mediante fotocátalisis solar. Estos reactores son estáticos por lo que no proyectan sombra entre ellos si se diseña adecuadamente el campo solar, son económicos, fáciles de instalar y manipular. Los reactores no concentradores para fotocátalisis se dividen en dos grandes grupos: los reactores planos estáticos y los captadores tipo parabólico-compuestos.

Los reactores planos estáticos se dividen en:

- ❖ Reactor de flujo de película.
- ❖ Placa cerrada.
- ❖ Tubular.
- ❖ Estanque solar.

Los sistemas no concentradores captan tanto la radiación UV directa como la difusa [Blanco J. y cols., 1999; Bahnemann D., 2004]. Por otro lado, los captadores tipo parabólico-compuestos (CPCs) se han mostrado como la mejor opción para aplicaciones de fotocátalisis solar ya que poseen las mejores propiedades ópticas asociadas a un

sistema de nula o baja concentración. Los CPCs son captadores estáticos, cuentan con un reactor tubular que une dos reflectores (ver figura 1.12 a y b) cuya configuración favorece que la mayoría de la radiación, ya sea difusa o directa, que llega a su área de apertura sea captada tanto en días soleados como nublados. Como se ha mencionado anteriormente, los CPCs tienen un coeficiente de concentración igual a uno, este factor viene dado por la ecuación 1.14:

$$C = \frac{1}{\sin \theta_a} \quad (1.14)$$

El ángulo medio de aceptación (θ_a) para aplicaciones fotocatalíticas va desde 60 a 90° en cada lado. Los reflectores están fabricados en aluminio pulido altamente anodizado en forma parabólica, este material tiene buenas propiedades de reflexión, especialmente en la región UV del espectro solar (ver figura 1.12 b y c). Este rango va desde 295 a 400 nm y su eficiencia de reflexión se sitúa en torno al 80%.

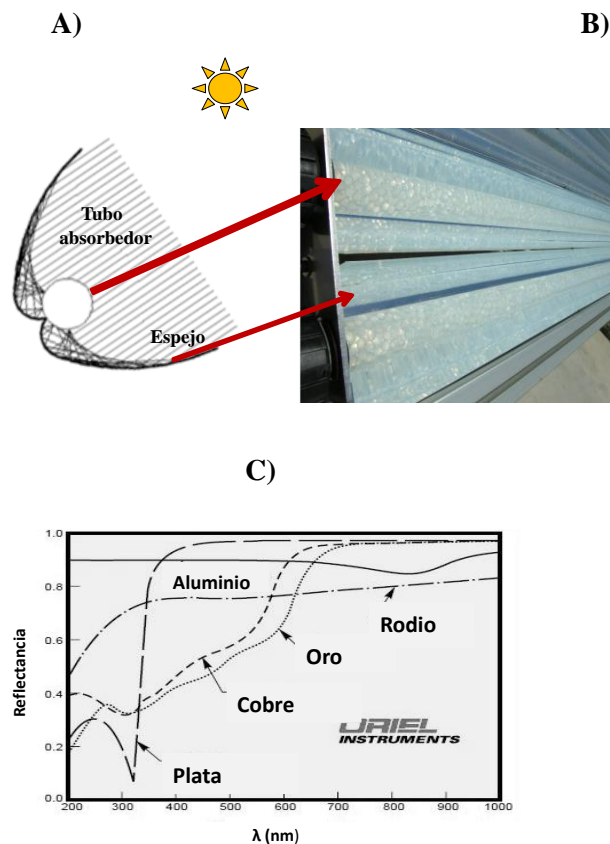


Figura 1. 12. Características de los CPCs. A) Mecanismo de captación de la radiación solar en el CPC, B) Detalle de CPC empleado en aplicaciones fotocatalíticas, C) Materiales para la posible fabricación de reflectores CPCs [Blanco J. y cols., 2003].

Los materiales empleados para la fabricación de CPCs para aplicaciones fotocatalíticas deben proporcionar una buena transferencia de masa entre el contaminante y el catalizador, alta resistencia al flujo turbulento y la presión generados en el sistema. Aunado a esto, el material empleado no debe reaccionar ni con el catalizador ni con los contaminantes a tratar, debe soportar temperaturas por encima de 40 °C y finalmente debe resistir valores de pH ácidos. Los materiales utilizados en la fabricación del tubo absorbedor de los CPC son fluoropolímeros, polímeros de acrílico y otros tipos de vidrios. Los vidrios de borosilicato tienen buenas propiedades de transmitancia en el rango solar UV (300 a 400 nm) con un corte cercano a los 285 nm (Fig. 1.13).

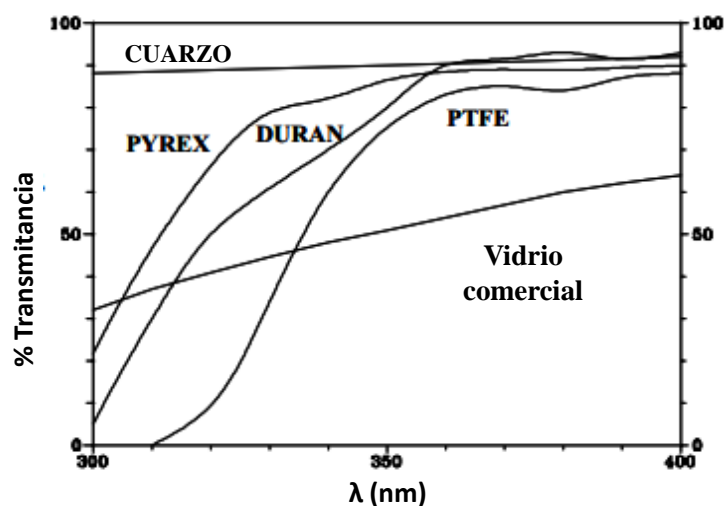


Figura 1. 13. Transmitancia de diferentes materiales susceptibles de ser usados en la fabricación de tubos para fotorreactores.

1.6.1.2 Longitud de onda en la fotocatalisis solar e intensidad de luz.

La radiación solar se ve afectada por diversos factores, entre ellos la localización geográfica, el efecto de la atmósfera, la presencia o no de nubosidad, esto último además, determina si la radiación es difusa o directa. El espectro solar que llega a la superficie terrestre contiene las longitudes de onda que se muestran en la figura 1.14.

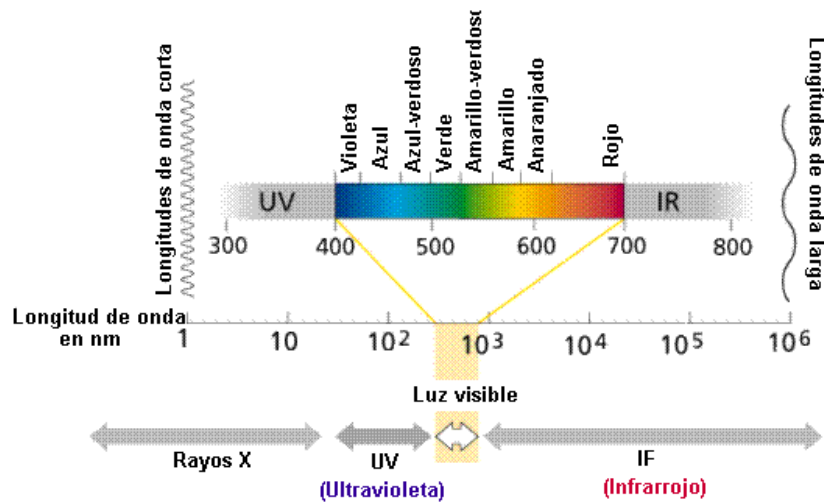


Figura 1. 14. Longitudes de onda emitidas por el Sol que alcanzan la superficie terrestre

Por otro lado, la energía de activación del catalizador es un parámetro importante en los tratamientos de fotocatalisis solar. La cinética del tratamiento fotocatalítico se ve influenciada por dos variables principalmente: la radiación incidente en el captador y el flujo fotónico absorbido por el catalizador. Sin embargo, existen otros muchos parámetros que deben conocerse durante el tratamiento fotocatalítico para evitar cometer errores en la interpretación de resultados: los fotones incidentes que pasan a través del reactor sin interactuar con el catalizador, la radiación dispersa, el tamaño de partícula del TiO₂, etc. La cuantificación de la radiación incidente en la superficie del captador se lleva a cabo a través de un piranómetro que debe colocarse con el mismo ángulo de inclinación que el captador.

La energía por unidad de volumen se calcula utilizando el promedio de la radiación incidente en la superficie del captador (\overline{UV}) para cada periodo de tiempo t , como muestra la ecuación 1.15:

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{UV}_n \frac{S_p}{V_{TOT}} \quad (1.15)$$

Donde t_n es el tiempo experimental en el que se toma cada muestra, S_p es la superficie del captador, V_{TOT} corresponde al volumen total y $Q_{UV,n}$ es la energía acumulada por unidad de volumen (kJ L⁻¹). En el presente trabajo, la cantidad de radiación UV en

términos energéticos acumulada en el sistema fotocatalítico se determinará con la ecuación 1.15 [Barbero F.J., 1998; Blanco J. y cols., 2003].

1.7 Fotocatálisis heterogénea con TiO₂ aplicada al tratamiento de aguas residuales industriales.

En la tabla 1.6 se hace referencia a algunos de los trabajos más recientes centrados en el tratamiento de aguas residuales industriales. Este tipo de aguas residuales son matrices acuosas complejas, con elevada carga orgánica, presencia de aniones, cationes, carbonatos, etc. Como se muestra en la tabla 1.6, el TiO₂ es capaz de degradar distintos compuestos orgánicos mediante diversos mecanismos de reacción, sin embargo en algunos casos la matriz es tan compleja que la eficiencia de tratamiento se ve afectada.

Tabla 1.6. Tratamiento fotocatalítico de aguas residuales industriales usando fotocatalisis heterogénea con TiO₂

Referencia	Tipo de efluente	Condiciones de operación y resultados
Emam, E.A. y cols., (2014).	Tratamiento de un agua residual industrial petroquímica en agua y agua de mar.	Tratamiento fotocatalítico con TiO ₂ comercial Evonik P25, Hombikat UV-100, Millennium PC50, variando el tiempo de irradiación, pH, concentración inicial del aceite, cantidad de catalizador. Se eliminó el 43 % de aceite con Evonik P25. Condiciones favorables: 2 g/L TiO ₂ y pH 4.5.
Costa J. C. y cols., (2013).	Tratamiento terciario de un efluente procedente de una industria de olivas.	Tratamiento fotocatalítico con TiO ₂ inmovilizado variando la concentración inicial de COT, pH inicial, el tiempo de residencia y el flujo de recirculación. Se obtuvo una eficiencia de 90.8 ± 2.7%, 79.3 ± 1.9% y 50.3 ± 6.3% en la eliminación de fenoles totales, color y de COT respectivamente.
Xu M. J. y cols., (2009).	Tratamiento de aguas residuales de la industria papelera (pulpa de papel).	Tratamiento fotocatalítico con TiO ₂ , Goetita y Hematita. Se obtiene una degradación del 57% del carbono orgánico total (COT) en 30 min. El uso de H ₂ O ₂ favoreció la degradación.
Santos F.V. y cols., (2006).	Tratamiento de aguas residuales de una refinería de petróleo para el cumplimiento de la normativa. Estas aguas residuales presentan elevada demanda biológica de oxígeno y carga orgánica persistente.	Tratamiento fotocatalítico con TiO ₂ (Aldrich y Evonik-P25) y ZnO. Condiciones favorables: 3 g/L TiO ₂ y pH 6.3. Se eliminó el 93 % de fenoles, 63 % de COT y más del 50 % de aceites y grasas. Se mejoró la calidad del efluente

1.8 Integración de procesos biológicos y fotocatalíticos para el tratamiento de aguas.

En la industria es importante destacar el elevado consumo de agua asociado a los distintos procesos de producción, a limpieza de maquinaria y materias primas, a su utilización como disolvente o para la generación de vapor, etc. Según el segundo informe de Desarrollo de los Recursos Hídricos en el mundo, las industrias que utilizan materias primas orgánicas son las que contribuyen de manera más significativa a la carga de

contaminación orgánica en el medio acuático, siendo el sector de la alimentación el mayor responsable. En este sentido el vertido al ciclo del agua de las aguas residuales procedentes de la industria sin un tratamiento previo adecuado constituye una de las situaciones más preocupantes desde el punto de vista medio ambiental. Tradicionalmente este tipo de aguas residuales se caracterizan por ser de composición compleja, ya que pueden contener metales pesados, partículas o agentes químicos recalcitrantes, carga orgánica elevada, etc. [www.unesco.org].

En los últimos años, la descarga de aguas residuales industriales provenientes del procesado de alimentos se ha convertido en uno de los principales problemas de contaminación en la cuenca del Mediterráneo. En particular, en la provincia de Almería (España), el sector agroindustrial es uno de los más importantes, siendo el procesado de cítricos una actividad destacada. Esta actividad en base a su producción presenta grandes volúmenes de consumo de agua bruta que se traducen, a su vez, en la generación de grandes volúmenes de aguas residuales [Omirou M. y cols., 2012].

La Directiva 2013/39/EU establece que las industrias antes de verter sus aguas a los acuíferos, deben garantizar el tratamiento de las mismas. Normalmente, una parte considerable de estas aguas residuales son factibles de ser tratadas por métodos convencionales biológicos. No obstante, dichos bio-tratamientos no son capaces de eliminar toda la carga orgánica de carácter recalcitrante contenida en el efluente, como sustancias surfactantes y plaguicidas, los cuales generalmente proceden de las operaciones unitarias como lavado y limpieza de frutas y vegetales. Algunos insecticidas como el acetamiprid, o fungicidas como el tiabendazol e imazalil pueden encontrarse a niveles traza ($\mu\text{g L}^{-1}$) en los efluentes de los tratamientos biológicos que operan en la industria de productos cítricos [Ortelli D. y cols., 2005]. Entre dichos procesos biológicos convencionales, los sistemas SBR han sido ampliamente estudiados y aplicados al tratamiento de estos efluentes específicos. Sin embargo, el desarrollo de nuevas configuraciones de reactores biológicos para el tratamiento avanzado de este tipo de aguas residuales industriales está siendo abordado activamente por la comunidad científica con el fin de aumentar la calidad de los efluentes industriales. Amorim y cols., estudiaron el tratamiento del agua residual procedente de la industria farmacéutica utilizando SBR mejorado con biomasa granulada. Sin embargo, los gránulos de biomasa no fueron estables debido a la presencia de compuestos tóxicos [Amorim C. L. y cols., 2014]. Por

otro lado, los tratamientos anaeróbicos también han sido utilizados para la eliminación de compuestos refractarios en aguas residuales industriales, pero la degradación de estos compuestos fue incompleta y además se observó una acumulación de compuestos tóxicos dentro del sistema biológico [Mascolo G. y cols., 2010]. También se ha estudiado mucho la aplicación de bio-membranas anaerobias para el tratamiento de aguas residuales provenientes de la industria agroalimentaria con elevada carga orgánica (COT = 2000–15000 mg L⁻¹). La eliminación de sólidos en suspensión, color, y demanda química de oxígeno fue eficiente, pero el tiempo de retención hidráulico y los sólidos afectaron al rendimiento del tratamiento [He Y. y cols., 2005]. Una alternativa para mejorar la calidad de los efluentes industriales es el tratamiento biológico con biomasa inmovilizada. Algunas ventajas de los reactores de lecho fijo o fluidizado se detallan en el apartado 1.4.1, sin embargo, cabe destacar su elevada robustez frente a cambios en las características del influente así como la ausencia de una etapa de purga y gestión de fangos. Estos sistemas han sido previamente aplicados como pre-tratamiento para la regeneración de aguas industriales [Zapata A. y cols., 2010; Oller I. y cols., 2011]. No obstante, la aplicación de un tratamiento terciario es importante, ya que es necesaria la eliminación de los contaminantes persistentes para mejorar la calidad y garantizar la correcta utilización de las aguas regeneradas. La aplicación de los tratamientos avanzados de oxidación como fotocátalisis heterogénea con TiO₂ combinados con tratamientos biológicos ha sido estudiada en los últimos años. La tabla 1.7 muestra diversos ejemplos de estudios sobre la combinación de procesos biológicos con tratamientos de fotocátalisis heterogénea con TiO₂.

Tabla 1.7. Aplicación de procesos biológicos combinados con tratamientos basados en fotocatalisis heterogénea con TiO ₂ para el tratamiento de aguas residuales		
Referencia	Tratamiento Biológico	Tratamiento terciario con TiO₂
Rajesh B. J. y cols., (2008).	<p>Tipo de agua: Agua sintética industrial.</p> <p>Tipo de reactor: Reactor anaeróbico a escala de laboratorio, de flujo ascendente con manto de lodo.</p> <p>Volumen: 5,9 L.</p> <p>Resultado: La velocidad máxima de carga encontrada fue de 19,2 kg DQO/m³, que corresponde a una eliminación del 84 % de DQO.</p>	Eliminación del 62% del COT remanente, la sumatoria de ambos tratamientos logró una eliminación del COT del 95%.
Rajesh B. J. y cols., (2009).	<p>Tipo de agua: Aguas residuales domésticas.</p> <p>Tipo de reactor: Reactor anaeróbico de flujo ascendente con manto de lodo.</p> <p>Volumen: 5,9 L</p> <p>Resultado: En la primera etapa se eliminó el 90% de la DQO.</p>	<p>Eliminación del 66% de la DQO remanente con fotocatalisis heterogénea con TiO₂.</p> <p>La combinación de ambas tecnologías favoreció la eliminación del 96% de DQO.</p>
Suryamana D. y cols., (2010).	<p>Tipo de agua: agua potable contaminada con clorofenoles (CF).</p> <p>Tipo de reactor: reactor biológico secuencial.</p> <p>Volumen: 10 L.</p> <p>Resultado: Eliminación del 66% del COT derivado de los CF.</p>	La eliminación de clorofenoles con el tratamiento combinado fue del 64 % y el descenso global de COT fue del 95%.

1.9 Desinfección como etapa final en el proceso de reutilización de aguas residuales.

En las EDARs, tras el tratamiento terciario, el agua es clarificada y filtrada. El siguiente paso es la desinfección del agua tratada con el objeto de eliminar microorganismos e inhibir el futuro crecimiento bacteriano. La cloración ha sido el método mayormente utilizado en estas estaciones desde 1979 [Leong L. y cols., 2008]. El cloro es un fuerte oxidante que reacciona rápidamente logrando la inactivación de las bacterias por daño en los ácidos nucleicos y en la membrana celular, mientras que en los virus actúa dañando a las proteínas de su cápside y a los ácidos nucleicos [Madigan M. y cols, 2011]. Sin embargo, existen algunos organismos como los protistas *Cryptosporidium* y *Giardia* que

no son fáciles de eliminar por medio de la cloración. Además, el cloro residual en bajas concentraciones resulta tóxico para ciertos organismos acuáticos, por lo que este método puede requerir, en ocasiones, una etapa final de eliminación de dicho cloro. Por otro lado, todas las formas de cloro son muy corrosivas y tóxicas, como consecuencia, su almacenamiento, transporte y manejo presentan riesgos cuya prevención exige de sistemas específicos de seguridad industrial [EPA 832-F-99-062, 1999]. Como respuesta a las conocidas desventajas del uso del cloro para la desinfección de aguas, se han desarrollado procesos alternativos que incluyen la utilización del ozono, del dióxido de cloro, procesos de ultrafiltración, ultravioleta (UV) y radiación solar, entre otros. La mayoría de estos tratamientos son altamente efectivos pero requieren de reactivos químicos y equipos costosos para generar desinfección in-situ. Además, en el caso de la desinfección por ozonización pueden llegar a generarse subproductos tóxicos tales como bromato y otros subproductos de desinfección (DBPs, siglas en inglés). La desinfección mediante radiación UV (a longitudes de onda por debajo de 280 nm), requiere la utilización de un equipamiento de elevado coste así como un alto consumo de energía [Omatoyo K. y cols., 2010]. Como consecuencia, surge el interés de la comunidad científica por el estudio de la utilización de la radiación solar como alternativa a las lámparas de UV en el tratamiento de desinfección de las aguas tratadas.

1.9.1 Daño celular por radiación solar.

La exposición a la radiación solar UV provoca daños letales a los microorganismos, un mecanismo de daño celular es cuando las bases de ADN absorben radiación UV por los anillos pirimidínicos como tiamina y cisteína. Esta energía absorbida, puede llevar a la formación de nuevos enlaces entre bases pirimidínicas adyacentes (pares conectados por enlaces covalentes). Esos enlaces son llamados dímeros, que incluyen dímeros pirimidínicos de ciclobutano (CPDs, siglas en inglés) y fotoproductos de pirimidina (6-4) pirimidona, que más tarde pueden formar fotoisómeros de Dewar. Los dímeros de pirimidina generan una serie de daños en el ADN. Otro mecanismo de daño celular, es la formación de especies reactivas de oxígeno (ROS, siglas en inglés), estas especies son el resultado de la excitación de los fotosensibilizadores endógenos dentro de las células, tales como porfirinas, flavinas, y quinonas, NADH/NADPH, y otros [McGuigana K. G.

y cols., 2012]. Las ROS generan un estrés oxidativo que causa daño celular, las lesiones se pueden dar durante la respiración celular debido a la generación de tres intermediarios activos de la reducción univalente del oxígeno molecular del agua: radical peroxil (HO_2^{\cdot}), peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y el radical hidroxilo ($^{\cdot}\text{OH}$). La absorción intracelular de UV-A induce a la formación directa de radical superóxido y a la formación del $^{\cdot}\text{OH}$. Particularmente, las reacciones internas de Fenton y Haber-Weiss se atribuyen al radical hidroxilo generado por dicho mecanismo. Por otro lado, la radiación puede ser absorbida por fotosensibilizadores exógenos naturales presentes en el agua (ácidos húmicos y clorofila), los cuales también generan ROS [Sharpless C. M. y cols., 2014].

La desinfección solar del agua (conocida por sus siglas en inglés, SODIS), es considerada como un tratamiento muy efectivo en la eliminación de bacterias. Estudios recientes han demostrado que el uso de radiación solar para la desinfección de agua usando sistemas discontinuos (botellas de plástico) resulta ser altamente eficiente ya que combina el efecto térmico por calentamiento con el efecto de los fotones UV procedentes de la radiación solar [Sukkasi S. y cols., 2013].

Uno de los organismos de referencia más empleados en el estudio de nuevos procesos de desinfección es la bacteria *Escherichia coli* (*E.coli*), cuyo mecanismo de inactivación provocado por la acción de la radiación solar parece ser causado por la interrupción de las funciones normales de la propia célula. Principalmente, la síntesis de ATP y las proteínas asociadas a las membranas llamadas bombas de protones van disminuyendo poco a poco después del inicio a la exposición solar. Posteriormente se inicia una pérdida gradual de potencial de la membrana y una reducción en la captación de glucosa, seguida de una permeabilización de la membrana citoplasmática que lleva a una inactivación de ésta [McGuigan K. G. y cols., 2012].

Es importante tener en cuenta que el rendimiento de desinfección cuando se emplean productos químicos depende de la concentración del agente bactericida y del tiempo de contacto con los microorganismos. Sin embargo, en la desinfección mediante UV, la eficiencia del tratamiento depende del tiempo de irradiación. De acuerdo con esto, cuando este tipo de radiación interviene (ya sea mediante la acción de lámparas o del sol), la opción más viable para comparar la resistencia de diferentes microorganismos es determinando la dosis necesaria de UV en términos energéticos (kJ m^{-2}), mientras que el tiempo necesario de irradiación para llegar a un porcentaje de inhibición se mide por la

disminución en las unidades formadores de colonias (UFC) [Sichel C. y cols., 2007]. A pesar de que el método SODIS es muy eficiente, se encuentra limitado frente a la desinfección de grandes volúmenes de agua o frente a microorganismos más resistentes (ver figura 1.15). En este caso, la eficiencia del proceso SODIS se puede ver favorecida por la adición de un semiconductor como es el TiO_2 .

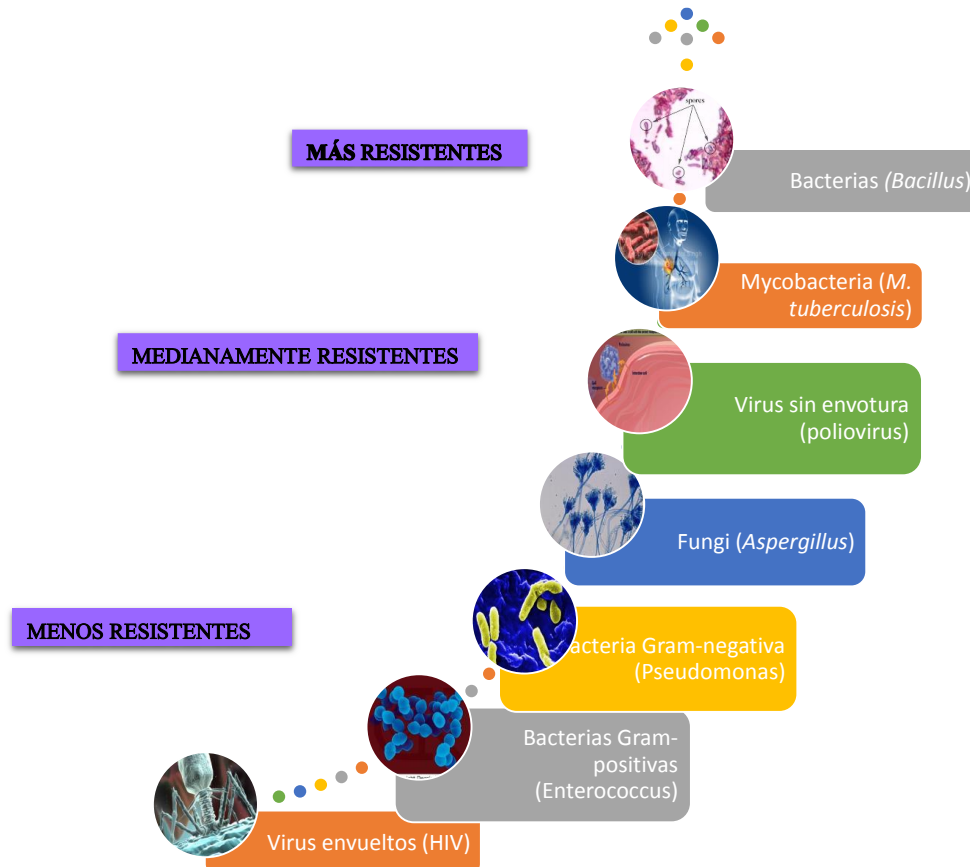


Figura 1. 15. Clasificación de agentes infecciosos de acuerdo a su resistencia frente a diversos agentes desinfectantes [Rutal W.A. y cols., 2014].

1.9.2 Desinfección fotocatalítica mediante TiO_2 .

Matsunaga y col., fueron los primeros en iniciar los trabajos con semiconductores para la inhibición de *Lactobacillus acidophilus*, *Saccharomyces cerevisiae* y *E. coli.*, demostrando que la inhibición de la bacteria es el resultado de la oxidación de la Coenzima A, inhibiendo de esta forma su respiración celular [Matsunaga T. y cols., 1985]. Hoy en día, la aplicación del fotocatalizador TiO_2 como tratamiento de desinfección ha sido estudiada por diversos autores [Fujishima A. y cols., 2000; Herrmann J. M. y cols., 2005]. Durante el proceso fotocatalítico el TiO_2 genera especies

reactivas de oxígeno (ver figura 1.10) cuando se expone a longitudes de onda entre $390 \text{ nm} > \lambda > 300 \text{ nm}$.

El mecanismo de desinfección por acción del TiO_2 ha sido estudiado por muchos investigadores, sin llegar a una conclusión definitiva al respecto. Algunos autores, refieren que la inactivación de las bacterias puede ser intracelular o bien extra celular. El mecanismo de inhibición de la bacteria *Escherichia coli* usando TiO_2 ha sido estudiada, como referencia, por varios autores. *E. coli* es una bacteria Gram-negativa, su membrana interna se compone de cadenas de fosfolípidos y proteínas, mientras que la parte externa de la membrana consiste en lipopolisacáridos (LPS), una capa de fosfolípidos, y péptidoglicano (ver figura 1.16). Cuando el TiO_2 es activado, los huecos (h^+) formados en la superficie del TiO_2 reaccionan con los compuestos orgánicos presentes en la pared celular formando radicales libres.

Hessler y cols. estudiaron el efecto del TiO_2 en las sustancias poliméricas de la capa extra celular (CEC) de microorganismos planctónicos, observando que las CEC son compuestos importantes que evitan el deterioro de la membrana celular debido al ataque de las especies ROS formadas por acción del TiO_2 [Hessler C. M. y cols., 2012]. La capa de péptidoglicano también es susceptible al ataque de los radicales formados por el TiO_2 . Esta capa se encarga de contrarrestar la presión de turgencia y con ello evitar la lisis osmótica y cuando ésta es atacada por los radicales se hace más permeable, haciendo que los compuestos intracelulares salgan de la célula provocando finalmente la muerte de la bacteria [Lu Z. y cols., 2003].

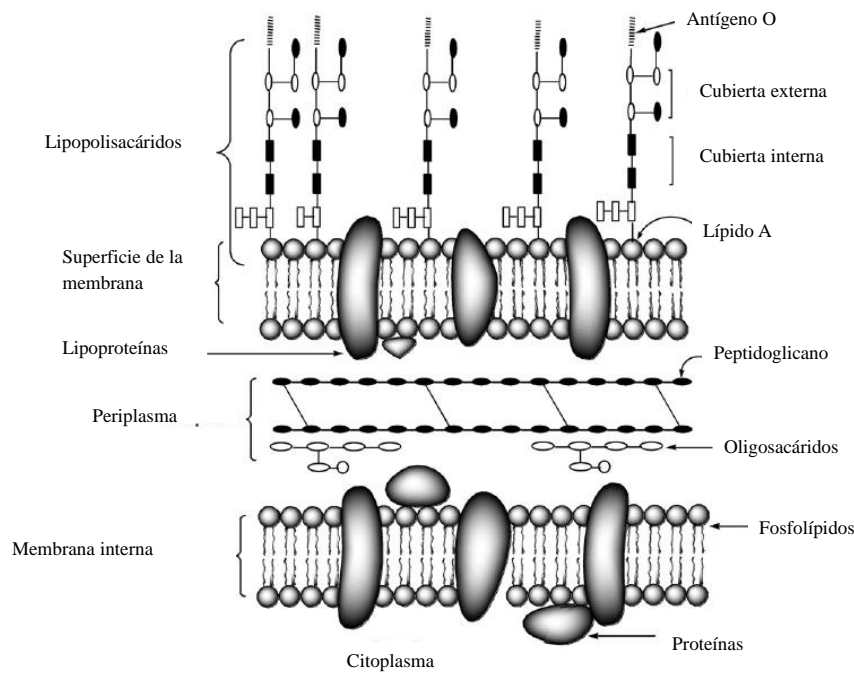


Figura 1. 16. Representación molecular de *E. coli*. La bacteria Gram-positiva consiste en una membrana interna y una capa de peptidoglicano [Liu P. y cols., 2010].

Los daños a nivel intracelular pueden ser generados por daño en el citoplasma. Dentro del citoplasma se encuentran componentes importantes para el funcionamiento de los microorganismos como el DNA, RNA, ribosomas y otros materiales disueltos o suspendidos. El citoplasma es el encargado de proteger la membrana celular, permite el paso de agua, oxígeno y dióxido de carbono mediante difusión o transporte activo con la ayuda de proteínas trans-membranales. Cuando el TiO_2 daña su sistema intracelular, se dice que la oxidación se inicia en la superficie y posteriormente el ataque se da en los compuestos internos de la célula generando radicales lipídicos, peróxido de hidrógeno y superóxido, lo que provoca la perforación de la membrana.

Además del ataque directo a la membrana celular, existen estudios que postulan que el radical superóxido y el peróxido intracelular, pueden generar radicales hidroxilo en la parte intracelular a través de reacciones Fenton en la que se involucra el hierro presente en la célula [Polo-López M. I. y cols., 2014]. Las enzimas, coenzimas y los ácidos nucleicos, también son susceptibles al estrés oxidativo originado por las especies ROS [Howard A. y cols., 2011; Omatoyo K. y cols., 2010].

1.9.2.1 Modelo cinético de desinfección.

En la actualidad, pocos son los estudios que se han enfocado al desarrollo de nuevos modelos de foto-desinfección de microorganismos en el agua. Diversos modelos empíricos han sido aplicados para la interpretación de dicho proceso, ya que éste es complejo e involucra diversas variables. El modelo de Chick es el más empleado tradicionalmente para determinar la velocidad de inactivación de virus y bacterias. Este modelo sigue un primer orden de reacción el cual se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$r = -kN \quad (1.16)$$

A este modelo se le incorporó posteriormente el producto del tiempo-concentración (CT), asumiendo que no hay demanda de desinfectante para un sistema discontinuo, el modelo es [Dalrymple O. K. y col., 2010]:

$$\frac{N}{N_0} = e^{-k't} \quad (1.17)$$

Donde k' es una constante pseudo-cinética.

$$k' = -k[c]^n \quad (1.18)$$

En este modelo, la velocidad de desinfección es expresada como una función lineal del número de bacterias y cantidad de catalizador. La combinación del parámetro cinético de CT entre la concentración y el tiempo de irradiación requerido para completar la inactivación es ampliamente usada como referencia para el diseño del proceso. Los factores CT usualmente son usados para comparar la eficiencia de diferentes desinfectantes usados en el tratamiento de aguas. Este modelo es muy utilizado para determinar la constante de velocidad de desinfección. Sin embargo, Hom y cols., observaron que la desinfección de algas y bacterias no era lineal, sino curvilínea. El modelo de Hom es una función no lineal de C y T, dependiente de parámetros empíricos, n y m (ec. 1.19). Este modelo es aplicable a sistemas de desinfección con dos regiones no lineales, en donde para valores m mayores a la unidad, la curva de inactivación se presenta

como un “hombro”, mientras que para valores menores a la unidad se presenta como una “cola” (ver figura 1.17) [Hom y cols., 1972].

$$\log \frac{N}{N_0} = -k' C^n T^m \quad (1.19)$$

Marugán y cols. realizaron una comparación de los modelos de Chick-Watson y Hom y sus derivados aplicados a la desinfección de *E.coli* mediante fotocatalisis con TiO₂ en suspensión. Encontraron que existen tres regiones de inactivación en la fotodesinfección:

- Región *lag* o caída inicial lineal conocida como “hombro”.
- Región típica log-lineal de inactivación.
- Región de desaceleración, proceso final del tratamiento, el cual es conocido como “cola” (*tailing* en inglés).

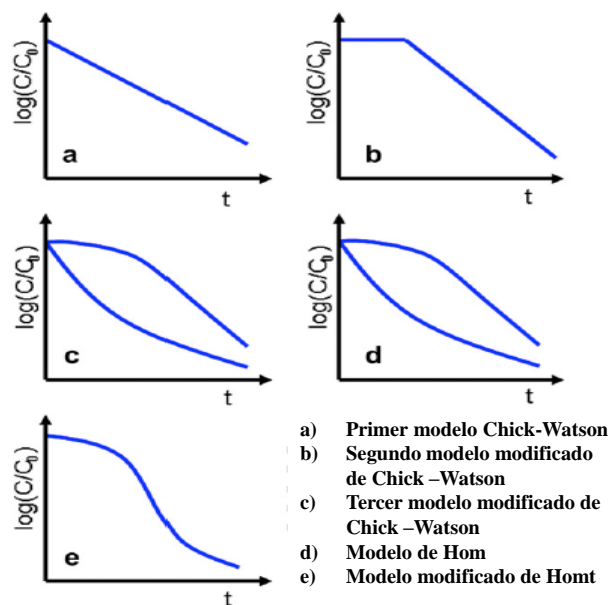


Figura 1. 17. Modelos cinéticos de fotodesinfección no lineal usando TiO₂ [Marugan J. y cols., 2008].

La región *lag* (“hombro”) corresponde al daño acumulativo de la desinfección en la membrana citoplasmática. La región de desaceleración (“cola”) aún no se comprende de forma completa, ya que esta región está relacionada con la competición por los sitios activos del catalizador, entre productos orgánicos derivados del daño celular y las bacterias que aún están presentes [Marugan J. y cols., 2008]. Lambert y Johnson atribuyen ese comportamiento a la población de bacterias resistentes a la desinfección [Lambert R.

J. W y cols., 2000]. En el trabajo desarrollado, los resultados obtenidos con respecto a la desinfección se ajustan a una regresión log-lineal en función de la energía acumulada necesaria para la inhibición de las bacterias.

1.9.2.2 Tratamientos de desinfección solar mediante fotocatalisis heterogénea.

La aplicación de la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 a la desinfección de aguas resulta muy atractiva, principalmente porque se trata de un proceso que puede utilizar la radiación solar como fuente de energía, además de operar a presión y temperatura ambientes. Dicha aplicación ha sido ampliamente estudiada para diferentes tipos de aguas y reactores solares. Algunos trabajos publicados se resumen en la tabla 1.8.

Tabla 1.8. Aplicaciones de la fotocatalisis solar con TiO ₂ a la desinfección de aguas.		
Referencia	Microorganismos	Tratamientos
García-Fernández I. y cols., (2014).	<i>E. coli</i> <i>Esporas de Fusarium Solani.</i>	Se realizó la inactivación de <i>E. coli</i> y esporas de <i>Fusarium Solani</i> añadidas en el efluente de una EDAR municipal utilizando 100 mg L ⁻¹ TiO ₂ en una planta solar CPC. La eficiencia en la inactivación de ambos microorganismos se vio favorecida cuando incremento la temperatura y el OD.
Pablos C. y cols., (2012).	<i>E. coli</i>	Se realizó un tratamiento simultáneo de inactivación de <i>E.coli</i> y oxidación de compuestos farmacéuticos procedentes del efluente de una planta de tratamiento usando TiO ₂ en suspensión y TiO ₂ inmovilizado en un reactor de lecho fijo. La eficiencia de inactivación fue similar.
Fernandez-Ibañez P. y cols., (2009).	<i>Fusarium solani</i>	Desinfección fotocatalítica de agua pozo natural contaminada por <i>Fusarium solani</i> utilizando TiO ₂ en reactores solares CPC. La inactivación de <i>F. solani</i> fue de 2.5 log a 100 mg L ⁻¹ de TiO ₂
Subrahmanyam M. y cols., (2008).	<i>E. coli</i>	Uso de TiO ₂ inmovilizado en piedra pómez para la inactivación de bacterias y oxidación de compuestos orgánicos (ácido naranja-7, resorcinol, 4,6-dinitro-o-cresol, 4-nitrotolueno-2-acidosulfonico e isoproturon) encontrados en aguas de ríos. Observaron una inactivación total de la bacteria y una eliminación de los compuestos entre 60-80%.
Armon R. y cols., (2004).	Esporas de Bacillus spp. <i>(B. subtilis y B. cereus)</i>	Fotocatalisis con TiO ₂ para la inhibición de Esporas de Bacillus spp. presentes en agua potable. Se utilizó radiación solar a una intensidad de ~4 m W cm ⁻² . Las esporas perdieron viabilidad después de 300 min de irradiación.

Referencias

Alfano O. M., Bahnemann D., Cassano A. E., Dillert R. and Goslich R., Photocatalysis in water environments using artificial and solar light, *Catalysis Today*, 58: 2–3 (2000), pp. 199–230.

Amorim C. L., Maia A. S., Mesquita R. B. R., Rangel A. O. S. S., Van Loosdrecht M. C. M., Tiritan M., Castro P. M. L., Performance of aerobic granular sludge in a sequencing batch bioreactor exposed to ofloxacin, norfloxacin and ciprofloxacin, *Water Research*, 50 (2014), pp. 101-113.

Armon R., Weitch-Cohen G., Bettane P., Disinfection of *Bacillus* spp. spores in drinking water by TiO₂ photocatalysis as a model for *Bacillus anthracis*, *Water Science and Technology: Water Supply*, 4: 2 (2004), pp. 7-14.

Arnaud T., Treatment of winery wastewater with an anaerobic rotating biological contactor, *Water Science and Technology*, 60: 2 (2009), pp. 371-379.

Bahnemann D., Photocatalytic water treatment: solar energy applications, *Solar Energy*, 77 (2004), pp. 445–459.

Baig S., Liechti P. A., Ozone treatment for biorefractory COD removal *Water Science and Technology*, 43: 2 (2001), pp. 197-204.

Barbero F. J., Batlles F. J., López, Perez M., Rodrigo F. S., Rubio M. A., *Adiación Solar y aspectos climatológicos de Almería*, Universidad de Almería, Servicio de publicaciones, ISBN: 84-S240-120-3 (1998), pp. 1990-1996.

Bécares A., Soto E., Sotillos-Blas F., Wastewater characteristics and pre-treatment efficiency in small localities in north-west Spain *Desalination and Water Treatment*, 4: 1-3 (2009), pp. 12-15.

Bideau B., Claudel, C. Dubien, L. Faure, H. Kazouan, On the "immobilization" of titanium dioxide in the photocatalytic oxidation of spent waters, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 91 (1995), pp. 137-144.

Blanco J., Malato S., *Solar Detoxification*, Ed. UNESCO, Paris Francia, ISBN: 92-3-103916-4 (2003), pp.43-44, 90.

Blanco J., Malato S., Fernandez P, Vidal A., Morales A., Trincado P., Oliveira J. C, Minero C., Musci M., Casalle C., Brunotte M., Tratzky S., Dischinger N., Funken K. H., Sattler C., Vincent M., Collares M. P., Mendes J. F and Rangel C. M., Compound Parabolic Concentrator Technology Development to commercial solar detoxification applications, *Solar Energy*, 67: 4–6 (1999), pp. 317–330.

Blanco J., Malato S., Gasca E. C. A., Bandala E., Gelover S., Leal T., Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogenea, Ed. CIEMAT, España, ISBN 84-7834-489-6 (2004), Capítulo 3, pp. 88-90.

Botalova O., Schwarzbauer J., Frauenrath T., Dsikowitzky L., Identification and chemical characterization of specific organic constituents of petrochemical effluents, *Water Research*, 43 (2009), pp. 3797–3812.

Byrne J. A., Eggins B. R., Brown N. M. D., McKinney B. and Rouse, Immobilisation of TiO₂ powder for the treatment of polluted water, *Applied Catalysis B-Environmental*, 17:1-2 (1998), pp. 25-36

Candal R. J., Bilmes A. S., Blesa M. A. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogenea, Ed. CIEMAT, España, ISBN 84-7834-489-6 (2004), Capítulo 4, pp. 97-102.

Carp O., Huisman C. L., Reller A., Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in Solid State Chemistry*, 32 (2004), pp. 33–177.

Costa J. C. and Alves M. M., Posttreatment of Olive Mill Wastewater by Immobilized TiO₂ Photocatalysis, *Photochemistry and Photobiology*, 89 (2013), pp. 545–551.

Cruz N. , Dantas R. F., Giménez J., Esplugas E., Photolysis and TiO₂ photocatalysis of the pharmaceutical propranolol: Solar and artificial light, *Applied Catalysis B: Environmental*, 130: 131 (2013), pp. 249–256.

Cytryn E., Minz D., Gelfand I., Neor I. A., Gieseke A. , Beer D. and Van Rijn J., Sulfide-Oxidizing Activity and Bacterial Community Structure in a Fluidized Bed Reactor from a Zero-Discharge Mariculture System, *Environmental Sciences and Technology*, 39 (2005), pp. 1802-1810.

Chan H. C., Chan C. K., Barford J. P., Porter J. F., Photocatalytic thin film cascade reactor for treatment of organic compounds in wastewater, *Water Research*, 37 (2003), pp. 1125–1135.

Chiavol A., Farabegoli G. and Antonetti F., Biological treatment of olive mill wastewater in a sequencing batch Reactor, *Biochemical Engineering Journal*, 85 (2014), pp. 71–78.

Daigger G. T., Boltz J. P., Trickling Filter and Trickling Filter– Suspended Growth Process Design and Operation: A State-of-the-Art Review, *Water Environment Research*, 83: 5 (2011), pp. 388-404.

Dalrymple O. K., Stefanakos E., Trotz M. A., Goswamia D. Y., A review of the mechanisms and modeling of photocatalytic disinfection, *Applied Catalysis B: Environmental*, 98 (2010), pp. 27–38.

Daughton C. G, Non-regulated water contaminants: emerging research, *Environmental Impact Assessment Review*, 24 (2004), pp. 711–732.

DIRECTIVA 2000/60/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO, <https://www.boe.es/doue/2000/327/L00001-00073.pdf>, (04-06-2014)

Directiva 91/271/CEE, SOBRE EL TRATAMIENTO DE LAS AGUAS RESIDUALES URBANAS,

<http://repositori.uji.es/xmlui/bitstream/handle/10234/75037/ANEXOS.pdf?sequence=2> , (04-06-2014).

Emam E. A., Aboul-Gheit N. A. K., Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects, 36: 10 (2014), pp. 1123-1133.

EPA 832-F-99-062, Folleto informativo de tecnología de aguas residuales, Desinfección con cloro 1999. EPA: <http://nepis.epa.gov/Adobe/PDF/30004JK8.pdf> (4-junio-2014).

EPA-744-F-99-008, Key Characteristics of Laundry Detergent Ingredients, <http://www.epa.gov/dfe/pubs/laundry/techfact/keychar.htm>, (06-06-2014).

European Inventory of Existing Chemical Substances (EINECS): <http://esis.jrc.ec.europa.eu/> (14-abril 2014).

Feigelson L., Muszkat L., Bir L. and Muszkat, K. A, Dye photo-enhancement of TiO₂-photocatalyzed degradation of organic pollutants: The organobromine herbicide bromacil, Water Science and Technology, 42: 1-2 (2000), pp. 275-279.

Fernández-Ibáñez P., Blanco J., Malato S., Nieves J. F., Application of the colloidal stability of TiO₂ particles for recovery and reuse in solar photocatalysis, Water Research, 37 (2003), pp. 3180–3188.

Fernández-Ibáñez P., Sichel C., Polo-López M. I., Cara-García M. C. and Tello J. C., Photocatalytic disinfection of natural well water contaminated by *Fusarium solani* using TiO₂ slurry in solar CPC photo-reactors, Catalysis Today, 144 (2009), pp. 62–68.

Flemming H. C., Wingender J., Neu T. R., Microbial Extracellular Polymeric Substances. Edit. Springer-Verlag Heidelberg, ISBN 3-540-65720-7, (1999).

Fujishima A., Rao N. T., Tryk D. A, Titanium dioxide photocatalysis, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 1 (2000), pp.1–21.

Galvis A., D. A. Zambrano, N. P. Van der Steen, H. J. Gijzen, Evaluation of pollution prevention options in the municipal water cycle, Journal of Cleaner Production, 66 (2014), pp. 599-609.

García-Fernández I., Fernández-Calderero I., Polo-López M. I., Fernández-Ibáñez P. Disinfection of urban effluents using solar TiO₂ photocatalysis: A study of significance of dissolved oxygen, temperature, type of microorganism and water matrix, DOI: 10.1016/j.cattod.2014.03.026, (2015).

Gaya U. I. and Abdullah A. H., Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9:1 (2008), pp. 1–12.

Guieysse B., Norvill Z. N., Sequential chemical-biological processes for the treatment of industrial wastewaters: Review of recent progresses and critical assessment, *Journal of Hazardous Materials*, 267 (2014), pp. 142- 152.

Günay A. and Çetin M., Determination of aerobic biodegradation kinetics of olive oil mill wastewater, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 85 (2013), pp. 237-242.

He Y , Xu P., Li C., Zhang B., High-concentration food wastewater treatment by an anaerobic membrane bioreactor, *Water Research*, 39 (2005), pp. 4110–4118.

Hessler H. M., Wu M. Y., Xue Z., Choi H., Seo Y., The influence of capsular extracellular polymeric substances on the interaction between TiO₂ nanoparticles and planktonic bacteria, *Water research*, 46 (2012), pp. 4687-4696.

Herrmann J. M., Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications, *Topics in Catalysis*, 34: 1–4 (2005), pp. 49.

Hidalgo, M. D., García Encina, P. A., Reactores biológicos de lecho fluidizado, *Ingeniería Química*, 34: 391 (2002), ISSN: 02102064, pp. 122.

Hom L. W, Kinetics of chlorine disinfection in an ecosystem. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 98 (1972), pp. 183–194. 94.

Hosseinia S. N., Borghei S. M., Vossoughi M. and Taghavinia N. Immobilization of TiO₂ on perlite granules for photocatalytic degradation of phenol, 74: 1–2, (2007), pp. 53–62.

Howard A. Foster H. A, Ditta B. I., Varghese S., Steele A. Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity, *Applied Microbiol Biotechnology*, 90 (2011), pp.1847–1868.

<http://www.aguas.org.mx/sitio/03b05.html> (05 de junio 2014).

Huang C. P., Dong C. and Tang Z., Advanced Chemical Oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment, *Waste Management*, 13 (1993), pp.361-377.

Ibáñez J. A., Litter M. I. and Pizarro R. A., Photocatalytic bactericidal effect of TiO₂ on *Enterobacter cloacae* Comparative study with other Gram (–) bacteria, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 157 (2003), pp. 81–85.

Jern W. and Droste R. L., Sequencing batch reactor (SBR) treatment of wastewaters, *Environmental Sanitation Reviews*, 28 (1989), p. 59.

- Jiménez M., Oller I., Maldonado M. I., Malato S., Ramírez A. H., Zapata A., Hernández J. M. P., Solar photo-Fenton degradation of herbicides partially dissolved in water, *Catalysis Today*, 161 (2011), pp. 214–220.
- Jördening J. H and Buchholz K., *High-rate Anaerobic Wastewater Treatment*, Environmental Biotechnology, ISBN 3-527-30585-8, (2005), pp.139
- Kassa G., Halalsheh M., Klapwijk A., Fayyad M., Van Lier J. B., Sequential anaerobic–aerobic treatment for domestic wastewater – A review, *Chemical Engineering Journal*, 235 (2014), pp. 167–175.
- Katayon S., Nool M.M., J. Ahmad J., Abdul Ghani L.A.A., Nagaoka H, Aya H., Effects of mixed liquor suspended solid concentrations on membrane bioreactor efficiency for treatment of food industry wastewater, *Desalination*, 167 (2004), pp. 153-158.
- Kim I., Yamashita N., Tanaka N., Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products, *Chemosphere*, 77 (2009), pp. 518–525.
- Kim S. K., Li Y., Phthalates: Identification, properties and health effects, *Bisphenol A and Phthalates: Uses, Health Effects and Environmental Risks*, (2010), pp. 135-153.
- Lambert R. J. W., Johnston M. D., The effect of interfering substances on the disinfection process: a mathematical model, *Journal Applied Microbiology*, 91 (2000), pp. 548-555.
- Lapworth D. L, Baran N., Stuart M. E, Ward R. S., Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and Occurrence, *Environmental Pollution*, 163 (2012), pp. 287-303.
- Lazar M. A., Varghese S. and Nair S. S. Photocatalytic Water Treatment by Titanium Dioxide: Recent Updates, *Catalysts*, 2: 4 (2012), 572-601.
- Leong L. Y. C., Kuo J., Tang C. C., Disinfection of wastewater effluent– comparison of alternative technologies, IWA Publishing, ISBN: 978-1-84339-799-1/1-84339-799-4, 2008, pp. 3-2.
- Litter M. I, Heterogeneous photoctalysis transition metal ions in photocatalytic systems, *Applied Catalysis B: Environmental*, 23: 2–3, (1999), pp. 89–114.
- Liu P, Duan W., Wang Q., Li X., The damage of outer membrane of Escherichia coli in the presence of TiO₂ combined with UV light, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 78 (2010), pp. 171–176.
- Lopez L., Daoud W. A. , Dutta D., Preparation of large scale photocatalytic TiO₂ films by the sol–gel process, *Surface & Coatings Technology*, 205 (2010), pp. 251–257.
- Lu Z. X, Zhou L., Zhang Z. L., Shi W. L., Xie Z. X., Xie H. Y., Pang D. W. and Shen P., Cell Damage Induced by Photocatalysis of TiO₂ thin Films, *Langmuir*, 19: 21 (2003), pp. 8765–8768.

Macarie H., Noyola, A., Guyot, J. P., Anaerobic treatment of a petrochemical wastewater from a terephthalic acid plant, *Water Science and Technology*, 25: 7 (1992), pp.223-235.

Madigan M., Martinko J. M., Stahl D. A., Clark D. P., Brock *Biology of microorganism* 13th. Edition, Editorial Pearson ISBN-13: 978-0-321-64963-8, 1011 (2011), pp.669-717.

Malato S., Blanco J., Alarcón D., Maldonado M. I., Fernández-Ibáñez P., Gernjak W., Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors, *Catalysis Today*, 122 (2007), pp. 137–149.

Malato S., P Fernandez-Ibáñez, Maldonado M. I, Blanco J, Gernjak W, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, *Catalysis Today*, 147 (2009), pp. 1–59.

Malato S., Blanco J., Vidal A., Richter C., Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview, *Applied Catalysis B: Environmental*, 37 (2002), pp. 1–15

Manariotis I. M, Grigoropoulos S. G., Restart of anaerobic filters treating low-strength wastewater, *Bioresource Technology*, 99 (2008), pp. 3579–3589.

Martina M., Casarus L., Garbia C., Nande N., Vargas R., Robla J. I, Sanchez M., Allende J. L, A new mathematical model to evaluate simazine removal in three different immobilized-biomass reactors, *Water research*, 42 (2008), pp. 1035 – 1042.

Marugan J., Van Grieken R., Sordo C., Cruz C., Kinetics of the photocatalytic disinfection of *Escherichia coli* suspensions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 82 (2008), pp. 27–36.

Mascolo G., Balest L, Cassano D, Laera G., Lopez A., Pollice A., Salerno C. Biodegradability of pharmaceutical industrial wastewater and formation of recalcitrant organic compounds during aerobic biological treatment, *Bioresource Technology*, 101:8 (2010), pp. 2585-2591.

Matsunaga T., Tomo R., Nakajima, T., Wak H., Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders. *FEMS Microbiol. Lett.* 29, (1985), pp. 211-214.

Mboula M. V., Hequet V., Andres Y., Pastrana-Martínez L. M., Rodríguez J. M., Silva A. M. T., Polycarpos Falaras, Photocatalytic degradation of endocrine disruptor compounds under simulated solar light, *Water Research*, 47 (2013), pp. 3997-4005.

McGuigan K. G., Conroya R. M, Mosler J-H., Preez M., Ubomba-Jaswac E., Fernandez-Ibáñez P., Solar water disinfection (SODIS): A review from bench-top to roof-top, *Journal of Hazardous Materials*, 235- 236 (2012), pp. 29- 46.

Miranda-García N., Maldonado M. I., Coronado J. M., Malato S., Degradation study of fifteen emerging contaminants at low concentration by immobilized TiO₂ in a pilot plant, *Catalysis Today* 151 (2010), pp. 107-113.

- Montenegro M. M. M., Jay Gandolfi J., Alcántar M. E. S., Klimecki W. T., Apodaca M. G. A., Salas R. R., O-Villanueva M., Alvarez A. G. A., Quijada H. M., Valencia M., Figueroa D. M., Metals in residential soils and cumulative risk assessment in Yaqui and Mayo agricultural valleys, northern Mexico, *Science of the Total Environment*, 433 (2012), pp. 472–481.
- Moreira F. C, Vilar J. P. V, Ferreira C. C. A, Santos F. R. A, Dezotti M., Sousa M. A, Gonçalves C, Boaventura R. A. R, Alpendurada M. F., Treatment of a pesticide-containing wastewater using combined biological and solar-driven AOPs at pilot scale, *Chemical Engineering Journal*, 209 (2012), pp. 429–44.
- Muñoz I., Rieradevall J., Torrades F., Peral J. and Domenech X., Environmental assessment of different solar driven advanced oxidation processes, *Solar Energy*, 79 (2005), pp. 369–375.
- Nadal M., Schuhmacher M., Domingo J. L., Levels of metals, PCBs, PCNs and PAHs in soils of a highly industrialized chemical/petrochemical area: Temporal trend, *Chemosphere*, 66 (2007), pp. 267–276.
- Naddeo V., Landia M., Belgiorno V., Napoli R. M. A., Wastewater disinfection by combination of ultrasound and ultraviolet irradiation, *Journal of Hazardous Materials*, 168 (2009), pp. 925–929.
- Nakagawa Y., Tayama K., Benzophenone-induced estrogenic potency in ovariectomized rats, *Arch Toxicol*, 76 (2002), pp. 727–731.
- Nakata K, Fujishima A., TiO₂ photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13: 3 (2012), pp. 169–189.
- Nakata K., Ochiaia T., Murakamia T. and Fujishima A., Photoenergy conversion with TiO₂ photocatalysis: new materials and recent applications, *Electrochimica Acta*, 84:1 (2012), pp. 103–111.
- Nas F. A., Mikhaeil B, *Environmental Technology (United Kingdom)*, Treatment of domestic wastewater using conventional and baffled septic tanks, 34: 16 (2013), pp. 2337-2343.
- Ohtani B., Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 11: 4 (2010), pp. 157–178.
- Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez J. A., Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review *Science of The Total Environment*, 409: 20 (2011), pp. 4141–4166.

Omatoyo K. Dalrymple O. K, Stefanakos E., Trotz M. A., Goswamia Y. D., A review of the mechanisms and modeling of photocatalytic disinfection, *Applied Catalysis B: Environmental*, 98 (2010), pp. 27–38.

Omirou M. , Dalias P., Costa C., Papastefanou C., Dados A., Ehaliotis C., Karpouzas D. G., Exploring the potential of biobeds for the depuration of pesticide-contaminated wastewaters from the citrus production chain: Laboratory, column and field studies, *Environmental Pollution*, 166 (2012), pp. 31-39.

Organización de la Naciones unidas para la Alimentación y la Agricultura. http://www.fao.org/nr/water/aquastat/water_use/indexesp.stm (04-Junio-2014).

Ortelli D., Edder P., Corvi C., Pesticide residues survey in citrus fruits, *Food Additives and Contaminants*, 22:5 (2005), pp. 423–428.

Pablos C., Grieken V. R., Marugañ, J. y Muñoz A., Simultaneous photocatalytic oxidation of pharmaceuticals and inactivation of *Escherichia coli* in wastewater treatment plant effluents with suspended and immobilised TiO₂, *Water Science and Technology*, 65:11 (2012), pp. 2016-2023.

Pichat P., Are TiO₂ Nanotubes Worth Using in Photocatalytic Purification of Air and Water, *Molecules*, 19 (2014), pp. 15075-15087.

Polo-López M. I., Castro-Alfárez M., Oller I., Fernández-Ibáñez P., Assessment of solar photo-Fenton, photocatalysis, and H₂O₂ for removal of phytopathogen fungi spores in synthetic and real effluents of urban wastewater, *Chemical Engineering Journal*, 257 (2014), pp.122–130.

Rajesh B. J, Anandan S., Kaliappan S., Yeom I. T., Treatment of dairy wastewater using anaerobic and solar photocatalytic methods., *Solar Energy*, 82 (2008), pp. 812–819.

Rajesh J. B., Kaliappan S., Do K-U. , James A., Yeom I. T., Combined treatment of domestic wastewater using anaerobic and solar photocatalytic treatment, *Water Quality Research Journal of Canada*, 44: 4 (2009), pp. 393-398.

Ramalho R. S., Lora F., Beltrán D. J., Tratamiento de aguas residuales, Ed. Reverté S. A., Barcelona, ISBN: 84-291-7975-5, (1996).

Ratola N., Cincinelli A., Alvesc A. and Katsoyiannisa A., Occurrence of organic microcontaminants in the wastewater treatment process: A mini review, *Journal of Hazardous Materials*, 1-18 (2012), pp. 239– 240.

Rodríguez R. V., Tovar M. M., Laboulais J. N., Becerril A. L., López A. L., Assessment of the kinetics of oxidation of some steroids and pharmaceutical compounds in water using ozone, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2 (2014), pp. 316–323.

Rutala W. A., Weber D. J., Selection of the ideal disinfectant, *Infection Control and Hospital Epidemiology*, 35: 7 (2014), pp. 855-865.

- Santos, F. V., Azevedo E. B., Sant'Anna Jr G. L., Dezotti M. Photocatalysis as a tertiary treatment for petroleum refinery wastewaters, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 23: 4 (2006), pp. 451-460.
- Schwarzenbach R. P, Escher B. I, Fenner K., Hofstetter T. B, Johnson C. A, Gunten U. V., Wehrli B., The Challenge of Micropollutants in Aquatic Systems, *Science*, 1072 (2006), pp. 313.
- Sharpless C. M., Blough N. V., The importance of charge-transfer interactions in determining chromophoric dissolved organic matter (CDOM) optical and photochemical properties, *Environment Sciences Processes Impacts*, 16 (2014), pp. 654–671.
- Sharrer M. J., Rishel K., Summerfelt S. T., Evaluation of a membrane biological reactor for reclaiming water, alkalinity, salts, phosphorus, and protein contained in a high-strength aqua cultural wastewater, *Bioresource Technology*, 101 (2010), pp. 4322–4330.
- Sichel C., J. Tello, M. de Cara, P. Fernández-Ibañez, Effect of UV solar intensity and dose on the photocatalytic disinfection of bacteria and fungi, *Catalysis Today*, 129 (2007), pp. 152–160.
- Soares R.M., Toxicology of cyanotoxins: On the microcystins, *Oecologia Brasiliensis*, 13:2 (2009), pp. 259-271.
- Sonune A. and Ghate R., Developments in wastewater treatment methods, *Desalination*, 167 (2004), pp. 55-63.
- Sousa M. A., Goncalves C., Pereira J. H. O. S., Viliar V. J. P., Boaventura R. A. R., Alpendurada M. F., Photolytic and TiO₂-assisted photocatalytic oxidation of the anxiolytic drug lorazepam (Lorenin pills) under artificial UV light and natural sunlight: A comparative and comprehensive study, *Solar Energy*, 87 (2013), pp. 219–228.
- Stackelber P. E., Furlong E. T., Meyer M. T., Zaugg S. D., Alden K. Henderson, Reissman D. B., Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-watertreatment plant, *Science of the Total Environment*, 329 (2004), pp. 99–113.
- Stepnowskia P., Siedlecka E.M., Behrend P. and Jastorff B., Enhanced photo-degradation of contaminants in petroleum refinery wastewater during UV and UV/H₂O₂ treatments, *Water Research*, 36 (2002), pp. 2167–2172.
- Su C., Hong B. Y and Tseng C.M, Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide, *Catalysis Today*, 96 (2004), pp. 119-126.
- Subrahmanyam M., Boule P., Kumari D. K., Kumar D. K., Sancelme M. and Rachel A., Pumice stone supported titanium dioxide for removal of pathogen in drinking water and recalcitrant in wastewater, *Solar Energy*, 82 (2008), pp.1099–1106.

Sudharshan S., Naidu R., Mallavarapu M., Bolan N., DDT remediation in contaminated soils: a review of recent studies, *Biodegradation* (2012) 23:851–863.

Sukkasi S., Akamphon S., Heat-transfer modeling as a design tool for improving solar water disinfection (SODIS) containers, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 8: 16 (2014), pp 1773-1780.

Sungmin C., Eunseuk P., Minsu K., Bae G. N., Jurng J., Synthesis and photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles prepared by chemical vapor condensation method with different precursor concentration and residence time Sungmin Chin, *Journal of Colloid and Interface Science*, 362 (2011) 470–476.

Suryamana D. and Hasegawa K., Biological and photocatalytic treatment integrated with separation and reuse of titanium dioxide on the removal of chlorophenols in tap water, *Journal of Hazardous Materials*, 183 (2010), pp. 490–496.

Vogelpoh A., Applications of AOPs in wastewater treatment (Conference Paper), *Water Science and Technology*, 55: 12 (2007), pp. 207-211.

Wang S., Rao C. N., Qiu R. and Moletta R. Performance and kinetic evaluation of anaerobic moving bed biofilm reactor for treating milk permeate from dairy industry, *Performance and kinetic evaluation of anaerobic moving bed biofilm reactor for treating milk permeate from dairy industry*, 100: 23, (2009), pp. 5641-5647.

Weber S. D., Ludwig W., Schleifer K. H. and Fried J., Microbial Composition and Structure of Aerobic Granular Sewage Biofilms, *Applied Environment Microbiology*, 73:19 (2007), p. 6233.

www.unesco.org/water/wwap/index_es.shtml (12-mayo-2014).

Xie W, C. Han, Y. Qian, H. Ding, X. Chen, J. Xi, Determination of neonicotinoid pesticides residues in agricultural samples by solid-phase extraction combined with liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1218: 28 (2011), pp.4426– 4433.

Xu H., Ouyang S., Liu L., Reunchan P., Umezawa N. and Ye J., Recent advances in TiO₂-based photocatalysis *Journal of Materials Chemistry A* 2 (2014), pp. 12642-12661.

Xu M. J., Wang, Q. S., Sun, X. M., Comparison and optimization of different heterogeneous photo-catalytic oxidation processes for treating wastepaper pulp effluents, *Tianjin Daxue Xuebao (Ziran Kexue yu Gongcheng Jishu Ban)/Journal of Tianjin University Science and Technology*, 42: 1 (2009), pp. 72-77.

Yang J. J., Chen J. C., Song L. P., Liu Z. T., Liu W. Z., Lu J., Hao Z., Xiao J., Synthesis of TiO₂/ramie fiber composite and its photocatalytic effect on the degradation of a dye in wastewater, *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, 110 (2013), pp. 515–528.

Yang L., Longyun Y., Research progress of water treatment by advanced oxidation technology, *Advanced Materials Research*, 864-867 (2014), pp. 2096-2099.

Yang S., Chen Y., Xu H., Wang P., Liu Y. and Wang, M. A novel advanced oxidation technology based on activated persulfate, *Progress in Chemistry*, 20: 9 (2008), pp. 1433-1438.

Zapata A., Oller I., Sirtori C., Rodríguez A., Sánchez-Pérez J.A, López A., Mezcua M., Malato S., Decontamination of industrial wastewater containing pesticides by combining large-scale homogeneous solar photocatalysis and biological treatment, *Chemical Engineering Journal*, 160 (2010), pp. 447–456.

Zhihiua L., Das A., Beerman D., Hu Z., Biomass characteristics of two types of submerged membrane bioreactors for nitrogen removal from wastewater, *Water Research*, 44: 11 (2010), pp. 3313-3320.

2. HIPÓTESIS

La degradación de compuestos químicos recalcitrantes mediante el tratamiento fotocatalítico solar usando TiO_2 inmovilizado sobre esferas de vidrio de borosilicato fue inicialmente estudiada por Miranda y cols. [Miranda N. y cols, 2010]. Una vez que estos autores determinaron los parámetros clave en el procedimiento para llevar a cabo el recubrimiento del sustrato, procedieron a evaluar la actividad fotocatalítica del TiO_2 inmovilizado sobre dichas esferas en la eliminación de 15 contaminantes emergentes (productos farmacéuticos, plaguicidas y productos del cuidado personal) a bajas concentraciones ($100 \mu\text{g L}^{-1}$). La capacidad de degradación de químicos persistentes fue evaluada en diferentes matrices de agua: agua sintética (SW), efluente simulado de salida de EDAR (SE) y efluente real de EDAR utilizando energía solar en captadores tipo CPC [Miranda N. y cols, 2011]. El éxito de estos resultados llevó a considerar la posibilidad de utilizar el proceso de fotocatálisis solar mediante TiO_2 inmovilizado sobre esferas de vidrio para la regeneración de un efluente real procedente de una industria agroalimentaria (Cítricos del Andarax), ubicada en la provincia de Almería (España). Además, en este trabajo se plantea la combinación de un reactor biológico de lecho fijo con dicho tratamiento terciario fotocatalítico, con el fin de aumentar la calidad del efluente y cumplir con los estándares de calidad autorizados (Según el Real Decreto 1607/2007), incluyendo la degradación de compuestos químicos y la desinfección, en función de la actividad final de reutilización a la que se destine, que puede ser uso recreativo o bien industrial.

3. OBJETIVOS Y PLAN EXPERIMENTAL

3.1 Objetivo general.

El objetivo general de este trabajo consiste en estudiar nuevas estrategias tecnológicas sostenibles basadas en el uso de la energía solar, para la regeneración de aguas industriales con el fin de su reutilización para usos agrícolas, industriales o recreativos. En este sentido el trabajo experimental se enfocará en la eliminación de los micro-contaminantes orgánicos no degradados en los procesos biológicos convencionales.

3.1.1 Objetivos Específicos.

Los objetivos específicos son:

1. Evaluar la actividad fotocatalítica del TiO_2 inmovilizado sobre esferas de vidrio utilizando diferentes contaminantes orgánicos a diferentes concentraciones y diferentes matrices de agua, tanto a escala de laboratorio como a escala planta piloto (captadores solares tipo CPC).
2. Evaluar la estabilidad mecánica del TiO_2 inmovilizado en esferas de vidrio con el objeto de validar los métodos de síntesis e inmovilización del TiO_2 .
3. Caracterizar el agua residual de Cítricos del Andarax. Detectar y cuantificar los micro-contaminantes que se encuentran presentes en dicho efluente en mayor concentración así como los más persistentes.
4. Estudiar la cinética de degradación mediante fotocátalisis solar con TiO_2 inmovilizado en esferas de vidrio de los contaminantes seleccionados presentes en el agua residual de la planta de Cítricos del Andarax.
5. Estudiar las especies químicas fotocatalíticas que contribuyen a la degradación de los contaminantes seleccionados durante el tratamiento terciario con TiO_2 inmovilizado.
6. Operación y evaluación de un reactor biológico aerobio de lecho fijo (RLF) para la oxidación biológica parcial del agua residual procedente de la planta de Cítricos

del Andarax. Determinación de las máximas capacidades de tratamiento en modo de operación discontinuo y continuo.

7. Evaluación y comparación de la eficiencia del tratamiento biológico en el RLF en base a la calidad final del agua tratada con respecto al tratamiento biológico convencional en tanque agitado.
8. Evaluación de la eficiencia global del sistema combinado RLF y tratamiento terciario mediante fotocátalisis solar heterogénea con TiO_2 inmovilizado en esferas de vidrio a escala planta piloto en foto-reactores tipo CPC.
9. Evaluación del tratamiento fotocatalítico mediante TiO_2 inmovilizado en esferas de vidrio aplicado a la desinfección de las aguas residuales procedentes de la planta de Cítricos del Andarax.

3.2 Plan experimental.

1. Noviembre 2011-Marzo 2012: Desarrollo y optimización del proceso de síntesis de un fotocatalizador de TiO_2 inmovilizado sobre esferas de vidrio, susceptible de ser utilizado en captadores solares tipo CPC.
 - a. Optimización de las variables involucradas en el proceso de síntesis del fotocatalizador basado en TiO_2 inmovilizado.
 - b. Caracterización del fotocatalizador mediante microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X, análisis termogravimétrico y análisis de fisorción de N_2 .
 - c. Evaluación de la eficiencia del fotocatalizador inmovilizado sintetizado.

- d. Evaluación de la estabilidad mecánica del catalizador inmovilizado así como su durabilidad.
 - e. Determinación y cuantificación de la cantidad de TiO_2 liberado y presente en disolución tras el tratamiento fotocatalítico, mediante espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-vis) y espectroscopia de emisión atómica de plasma por acoplamiento inducido ICP.
2. Abril 2012-October 2012: Estudio de la cinética de fotodegradación mediante TiO_2 inmovilizado en esferas de vidrio, de contaminantes persistentes presentes en las aguas depuradas de la planta de Cítricos del Andarax.
- a. Estudios cinéticos en agua depurada real de la degradación de los contaminantes mediante fotocatalisis solar heterogénea con TiO_2 inmovilizado.
 - b. Estudio de la contribución de las especies fotocatalíticas que favorecen la degradación de los contaminantes seleccionados con TiO_2 inmovilizado.
 - c. Comparación de la eficiencia del tratamiento fotocatalítico solar utilizando TiO_2 inmovilizado, con la adición de un aceptor de electrones (H_2O_2) o utilizando TiO_2 en suspensión.
3. Octubre 2012-Enero 2013: Evaluación del efecto del grado de depuración en la etapa biológica sobre la operación de regeneración mediante fotocatalisis heterogénea solar con TiO_2 inmovilizado en esferas de vidrio.
- a. Caracterización del agua residual de la planta de Cítricos del Andarax. Identificación y cuantificación de los contaminantes presentes en el agua residual de la planta de Cítricos del Andarax mediante cromatografía líquida acoplada a un detector de masas QTRAP® 5500.

- b. Operación y evaluación del tratamiento biológico RLF con objeto de mejorar la calidad del efluente de cara a su posterior tratamiento fotocatalítico terciario mediante TiO_2 inmovilizado en esferas de vidrio.
 - c. Evaluación del tratamiento fotocatalítico del efluente RLF usando TiO_2 inmovilizado.
4. Febrero 2013-Abril 2014: Estudio de la cinética de desinfección mediante fotocatalisis solar heterogénea con TiO_2 inmovilizado en esferas de vidrio, a escala planta piloto en reactor tipo CPC.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Contaminantes y reactivos.

4.1.1 Dicloroacético.

El ácido dicloroacético es un ácido haloacético (HAAs). Este tipo de contaminantes son detectados en la nieve, hielo, niebla, agua de lluvia, en el mar, en agua dulce y en matrices biológicas. Los HAAs llegan al medio ambiente a través de la cloración del agua, degradación atmosférica de compuestos refrigerantes y además son producidos naturalmente. El medio acuático es el mejor repositorio para estos compuestos debido a su alta solubilidad en el agua y bajas constantes de la ley de Henry. Estos HAAs están regulados por la U.S. EPA con un nivel máximo de contaminación de $60 \mu\text{g L}^{-1}$ para la sumatoria de los cinco HAAs encontrados en el medio acuático [Plewa M. J. y cols., 2010, Mark L. H. y cols., 2004]. Las propiedades físico-químicas de este compuesto se muestran en la tabla 4.1.

4.1.2 Acetaminofén (ACT).

El acetaminofén es un analgésico y antipirético comúnmente usado en todo el mundo, en España es muy conocido como paracetamol. Debido a sus propiedades físico-químicas (ver tabla 4.1), este compuesto ha sido encontrado en concentraciones superiores a $6 \mu\text{g L}^{-1}$ en plantas de tratamiento de aguas residuales, así como en ríos ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) de Estados Unidos y más de $65 \mu\text{g L}^{-1}$ en el río Tyne, Reino Unido. El ACT actúa inhibiendo la síntesis de prostaglandinas, son mediadores celulares responsables de la aparición del dolor. El ACT es metabolizado en el hígado por reacción con los grupos sulfhidrilo del glutatión y eliminado en la orina. Debido a esto, la fuente de contaminación de los cuerpos del agua por el ACT es principalmente por las descargas de efluentes de una planta de aguas residuales. El efecto secundario más importante del ACT es el deterioro del hígado y riñones a través de la formación de metabolitos hepatotóxicos tales como la imina N-acetil-p-benzoquinona [Durán A. y cols., 2001].

4.1.3 Acetamiprid (ACP).

Este contaminante pertenece al grupo de los neonicotinoides, un grupo de plaguicidas con nuevos ingredientes activos y mecanismos de acción. Estos plaguicidas son distribuidos en una gran cantidad de hectáreas para la agricultura, sin embargo, esta acción puede tener serios riesgos en la salud y en la seguridad del consumidor. Uno de los neonicotinoides más ampliamente utilizado es el ACP, también llamado comercialmente Mospilan[®]. Este compuesto tiene un alto tiempo de retención y una alta eficiencia en el control de la mosca blanca tanto en cultivos de maíz como en los cultivos de fruta. En estudios previos el ACP no mostró ser disruptor endocrino, ni neurotóxico; sin embargo en estudios recientes se han publicado casos de personas que han tenido contacto con el ACP y han mostrado una serie de síntomas como mareos, náuseas, vómitos y además se ha observado toxicidad genética de mutagénesis en los linfocitos humanos (ver tabla 4.1) [Wen X. y cols., 2011; Yi W. y cols., 2012].

4.1.4 Tiabendazol (TBZ).

El tiabendazol es un fungicida ampliamente utilizado en la agricultura para la prevención de enfermedades en las plantas de arroz, en los arboles de cítricos, en las plantas de tabaco, la caña de azúcar, así como para almacenamiento y conservación de frutas. Por otro lado el TBZ también es utilizado en tratamientos cutáneos por larva migrans, para tratamientos hepáticos por infestación de *Dicrocoelium* y *Fasciola* en cabras y ovejas. Debido a su uso continuo, residuos del TBZ han sido encontrados en cantidades traza en alimentos para consumo humano como leche, zumos de frutas, etc. También se ha detectado en la superficie y cuerpos de agua.

El TBZ tiene una baja toxicidad aguda, sin embargo, estudios recientes han detectado que en altas dosis puede ser cancerígeno y causar disturbios en el balance hormonal tiroideo. Las propiedades físico-químicas se presentan en la tabla 4.1 [Calza P. y cols., 2003; EPA-738-F-02-002, 2002].

4.1.5 Imazalil (IMZ).

El imazalil es un fungicida sistémico para conservación de la cosecha de bananas, cítricos y el cuidado de las semillas de cebada y trigo. La EPA en 1999 de acuerdo al Proyecto de Directrices para la Evaluación Carcinógena lo clasificó como posiblemente cancerígeno en humanos. El IMZ es moderadamente soluble, no se hidroliza, no se volatiliza y se degrada muy lentamente en condiciones aeróbicas (ver tabla 4.1) [Erasmus A. y cols., 2013; <http://ec.europa.eu>].

Tabla 4.1. Propiedades físico-químicas de los contaminantes utilizados.

Propiedades físicas y químicas	Ácido dicloroacético	Acetaminofen	Acetamiprid	Tiabendazol	Imazalil
Estructura química	CHCl ₂ COOH	C ₈ H ₉ NO ₂	C ₁₀ H ₁₁ ClN ₄	C ₁₀ H ₇ N ₃ S	C ₁₄ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O
Peso Molecular	128,94	151,2	222,68	201,26	297,18
pKa (20 °C)	1,25	2,3	0,7 (25 °C)	4,73 y 12,00	6,53
Solubilidad	Soluble en agua, alcohol y éter.	En agua: 1400–2400 mgL ⁻¹	Agua destilada: 4,25 x 10 ⁺³ mg L ⁻¹ a 25°C pH 5: 3,48 x 10 ⁺³ mg L ⁻¹ a 25°C pH 7: 2,95 x 10 ⁺³ mg L ⁻¹ a 25°C. pH 9: 3,96 x 10 ⁺³ mg L ⁻¹ a 25°C.	En agua: pH 4: 0,16 g L ⁻¹ (20 ± 0,5 °C) pH 7: 0,03 g L ⁻¹ (20 ± 0,5 °C) pH 10: 0,03 g L ⁻¹ (20 ± 0,5 °C).	En agua: pH 4,9: 1,0g L ⁻¹ pH 7,6: 0,18g L ⁻¹ pH 10: 1,8mg L ⁻¹ (30°C).
Toxicidad aguda en organismos acuáticos y/o terrestres	DL ₅₀ Oral - rata – 2,820 mg kg ⁻¹ DL ₅₀ Cutáneo - conejo - 799 mg Kg ⁻¹ .	EC ₅ crustaceos (8 h) 9,2 mg L ⁻¹ LC ₅₀ pescados (96 h) 814 mg L ⁻¹ .	Toxicidad aguda pescados LC ₅₀ : >100mg/L(96hr) Toxicidad aguda EC ₅₀ <i>Daphnia magna</i> : >159mg/L(48hr) Toxicidad aguda en algas EC ₅₀ (algas verdes): >97,8mg L ⁻¹ (72hr).	Toxicidad Aguda (LD ₅₀): 1300 mg Kg ⁻¹ (Ratones). Efecto crónico en humanos: Daños en el sistema nervioso y tracto gastrointestinal.	EC ₅₀ <i>Daphnia magna</i> = 3,5 mg L ⁻¹ , 48 de estudio LC ₅₀ Trucha arcoiris = 1,48 mg L ⁻¹ , 96 horas de estudio.

4.1.6 Agua residual de la planta de Cítricos del Andarax.

Para evaluar la eficiencia de la regeneración de aguas residuales industriales por medio de la aplicación de un tratamiento biológico en reactor de lecho fijo (RLF) acoplado a tratamiento fotocatalítico con TiO_2 inmovilizado en esferas de vidrio se empleó un agua residual industrial proveniente de la planta de Cítricos del Andarax. La planta de Cítricos del Andarax está ubicada en la localidad de Gádor, provincia de Almería, España, su producción de cítricos alcanza el 67,7% del total nacional. Anualmente se producen más de 30 millones de litros de zumo de naranja y 120 millones de litros en otros productos como gazpacho, cremas naturales (calabacín, menestra de verduras y zanahorias con puerros) y caldos tradicionales (cocido, pescado y marisco, pollo y verduras) [www.elalmeria.es]. Debido a su gran producción la empresa cuenta con una planta de tratamiento de aguas residuales con reactor biológico secuencial (SBR). Esta planta cuenta con un pozo de bombeo, tamiz, depósito de homogenización, reactor biológico con aireación y depósito de fango residual. El influente del agua de Cítricos del Andarax para el presente trabajo fue recolectado a partir del depósito de homogenización. Una vez recolectado el influente, éste fue caracterizado mediante medidas de turbidez (HACH, Turbidimeter 2100N), pH (apartado 4.3.9), conductividad (apartado 4.3.10), COD (apartado 4.3.6), DQO (apartado 4.3.7), cuantificación de cationes, aniones y ácidos carboxílicos (apartado 4.3.5), cuantificación de sólidos totales y volátiles (apartado 4.3.8) y fraccionamiento de la biodegradabilidad (apartado 4.4.3.1). En la tabla 4.2 se muestra la caracterización del agua residual de la planta de Cítricos del Andarax.

Tabla 4.2. Características físico-químicas del agua residual de la planta de Cítricos de Andarax.

Características físico-químicas	Cantidad
pH	4,57 – 6,77
Conductividad (mS/cm)	2,32 – 4,98
Turbidez (NTU)	397 – 719
Carbono orgánico disuelto (mg L ⁻¹)	627 – 2380
Carbono inorgánico (mg L ⁻¹)	4,31-138,1
DQO (mg.O ₂ L ⁻¹)	2382 – 4650
Nitrito (mg NO ₂ ⁻ L ⁻¹)	11 – 112,60
Nitrato (mg NO ₃ ⁻ L ⁻¹)	11,10 – 67,52
Amonio (mg NH ₄ ⁺ L ⁻¹)	0,45 – 11,55
Total Nitrógeno (mg N L ⁻¹)	3,46 – 163
Fosfato (mg PO ₄ ³⁻ L ⁻¹)	0
Sulfato (mg SO ₄ ²⁻ L ⁻¹)	593 – 3068
Cloruro (mg Cl ⁻ L ⁻¹)	285 – 597
Sodio (mg Na ⁺ L ⁻¹)	227 – 704
Potasio (mg K ⁺ L ⁻¹)	28,55 – 56,60
Magnesio (mg Mg ²⁺ L ⁻¹)	95,50 – 160
Calcio (mg Ca ²⁺ L ⁻¹)	112 – 331
Sólidos totales suspendidos (g L ⁻¹)	0,82 – 1,46
Sólidos volátiles disueltos (g L ⁻¹)	1,46

4.2 Síntesis del TiO₂ por sol-gel e impregnación de las esferas de vidrio.

La síntesis del catalizador TiO₂ se realizó mediante la técnica sol-gel con algunas modificaciones establecidas por Sirisuk y col., 1999. Los reactivos para la síntesis del catalizador se recogen en la tabla 4.3. En la síntesis por sol-gel, las reacciones que se involucran en la preparación del TiO₂ son reacciones de hidrólisis y policondensación de alcóxidos de Ti(OR)_n. En este trabajo, se utilizó 148 mL de isopropóxido de titanio Ti(OPri)₄, el cual se usó como precursor del TiO₂. Este precursor se añadió a un 1 L de agua Milli Q, la cual contenía 13 mL de ácido nítrico, para comenzar las reacciones de

hidrólisis. La solución se mantuvo en agitación continua durante ~24 h hasta completar la peptización, en donde la disolución se tornó transparente. A continuación, se preparó una disolución de 20 mg de polietilenglicol (PEG-600) en 100 mL de isopropanol y se le añadió al “sol” formado con agitación continua. Al “sol” se le ajustó el pH a 1,9–2,0 con amoníaco. Para aumentar la eficiencia fotocatalítica del sol sintetizado, se añadieron 10 g L⁻¹ de TiO₂ Evonik P-25 y se mantuvieron en agitación hasta proceder al recubrimiento de las esferas [Miranda N. y cols., 2011].

Tabla 4.3. Reactivos para la síntesis del catalizador.	
Reactivo	Marca
Ácido nítrico concentrado	Panreac
Isopropóxido de Titanio (IV)	Fluka
Isopropanol	Panreac
Polietilenglicol (PEG-600)	Sigma
Dióxido de titanio P-25	Evonik
Amoníaco	Panreac

4.2.1 Recubrimiento de las esferas por dip-coating.

Como se mencionó anteriormente, en este trabajo se han utilizado esferas de vidrio borosilicatado con un diámetro de 6 mm como sustrato, y el recubrimiento se realizó mediante el método dip-coating. Para este procedimiento se utilizó un elevador (ver figura 4.1), en donde las esferas eran colocadas en el elevador y el TiO₂ sintetizado en la bandeja de plástico. Las condiciones de impregnación fueron programadas mediante software (tiempo de inmersión de 60 segundos a una velocidad de extracción 0,8 mm s⁻¹). Este elevador, facilita la impregnación de más de 100 esferas por ciclo, consiguiendo una capa de recubrimiento homogénea por ciclo.

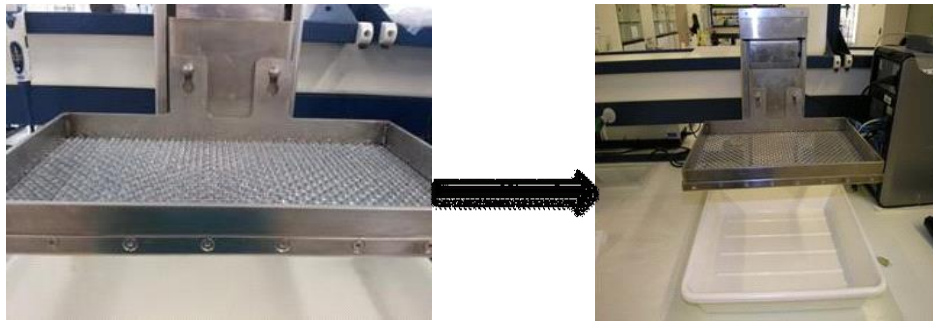


Figura 4. 1. Elevador de impregnación.

Una vez que las esferas fueron recubiertas se llevaron a secar a 110°C durante 90 min, y por último se sometieron a una rampa de temperatura para alcanzar 400°C, esta temperatura de calcinación se mantuvo durante 5 horas.

4.2.2 Técnicas de caracterización del TiO₂ inmovilizado en esferas de vidrio.

4.2.2.1 Microscopía electrónica de barrido.

La microscopía electrónica de barrido (SEM) se basa en un haz de electrones que son acelerados dentro del microscopio y que tienen cantidades significativas de energía cinética, la cual se disipa en una variedad de señales producidas por las interacciones entre la muestra y los electrones. Estas señales incluyen electrones secundarios y retrodispersados los cuales permiten la observación, caracterización y microanálisis superficial de materiales tanto orgánicos como inorgánicos [Yan L., 2010].

Funcionamiento.

El microscopio de barrido utilizado fue un Hitachi S-3400N. El haz de electrones es generado por un cañón térmico (filamento de tungsteno o de hexaboruro de lantano) o un cañón de emisión de campo. Al cañón se le aplica un potencial eléctrico que acelera el haz de electrones hacia la columna, éste es focalizado por medio de lentes electromagnéticas sobre la muestra. Cabe resaltar que este procedimiento se lleva a cabo en vacío, ya que de lo contrario, los electrones colisionarían con las moléculas de aire y serían absorbidos. Los electrones chocan e interactúan con la muestra produciendo varias

señales que podrán ser recogidas de acuerdo a los detectores presentes. La amplificación de la imagen se produce por un conjunto de lentes electromagnéticas que mediante un tratamiento adecuado de las señales electrónicas son proyectadas a una pantalla.

Procedimiento.

Las muestras observadas fueron las esferas de vidrio recubiertas de TiO₂ y sin recubrir. Estas muestras fueron colocadas directamente en un porta-muestras con una cinta adhesiva de carbón para evitar su movimiento. Se aplicó un voltaje de 10 kV y un aumento de 30.000 x.

4.2.2.2 Difracción de rayos X.

La difracción de rayos X (DRX) permite la identificación de las fases cristalinas sólidas, por ejemplo, materiales cerámicos, polímeros, metales, etc. Estos materiales pueden ser polvos, cristales, multicapas de películas, láminas, fibras, etc. En términos generales hay dos tipos de difractogramas: en monocristal o en polvo. Sin embargo, los difractogramas en polvo son ampliamente usados para determinar y cuantificar la fase cristalina. El fenómeno de la difracción de rayos X es el resultado de la interacción de una radiación (rayos X) con los átomos ordenados de los cristales.

Este fenómeno se describe por la Ley de Bragg:

$$n\lambda=2d \operatorname{sen}\theta \quad (4.1)$$

Donde **n** es del orden de reflexión ($n \in \{1, 2, 3, \dots\}$), λ es la longitud de onda, y **d** la distancia interplanar, y θ el ángulo entre el haz incidente y un plano reticular (Fig. 4.2) [Settle H. F., 1997]. Cuando la luz pasa por el cristal ($2d \sin \theta$) es un múltiplo de longitudes de onda en donde la interferencia constructiva ocurre y la intensidad difractada es obtenida. En general, la distancia interplanar es una función de los parámetros de la red (a, b, c), los ángulos (α, β, γ) definen la unidad de la celda y los índices de Miller (h, k, l) denotan una reflexión particular por lo que la geometría del cristal determina la posición de los picos en un difractograma patrón de rayos X. En general, cuando hay pocos picos en un difractograma patrón indica que el material es simétrico. Las

intensidades difractadas asociadas a esos picos determinan el tipo y el orden de los átomos.

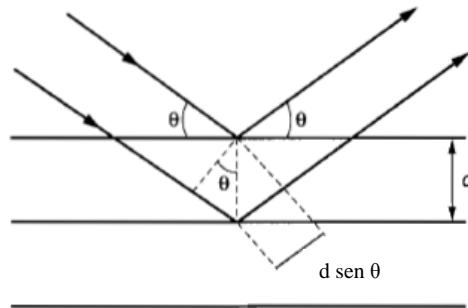


Figura 4. 2. Ley de Bragg.

La radiación usada en un difractograma contiene diversas longitudes de onda indicadas como $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, $K\beta$, y sus características dependen del material que genere los rayos X, por lo que al elegir una radiación hay que tomar en cuenta las características de la muestra a analizar [Yan L., 2010].

Procedimiento.

Las muestras caracterizadas fueron en polvo:

- TiO_2 sintetizado sin P-25 secado en estufa a $110^\circ C$.
- TiO_2 sintetizado sin P-25 sometido a la rampa de temperatura (a $40^\circ C$ durante 5 h).
- TiO_2 sintetizado con P-25 secado en estufa a $110^\circ C$ durante una hora.
- TiO_2 sintetizado con P-25 sometido a la rampa de temperatura (a $400^\circ C$ durante 5 h)

La caracterización de las fases cristalinas sólidas se realizó utilizando un difractómetro de rayos X Policristal PANalytical XPert PRO el cual se compone de un filtro de níquel y un detector ultra rápido X'Celerator. La radiación utilizada fue K_α de cobre ($1,541894 \text{ \AA}$) y los difractogramas fueron obtenidos en valores 2θ comprendidos entre 4° y 90° con un tamaño de paso de barrido de $0,02^\circ \text{ s}^{-1}$ y un tiempo de acumulación de 2 segundos por punto.

4.2.2.3 *Análisis termogravimétricos.*

El análisis termogravimétrico (ATG) es una técnica en la cual la masa de un compuesto es monitoreada en función de la temperatura o tiempo en el que un compuesto es sometido a un programa controlado de temperatura. El ATG es usado para determinar la estabilidad térmica del material, así como la fracción volátil de los componentes. Las mediciones se realizan en atmósfera inerte utilizando helio o argón, y la pérdida de peso es función del aumento de temperatura. El resultado de un análisis termogravimétrico se suele presentar en forma de gráfica conocida como termograma o curva termogravimétrica, donde se representa peso o porcentajes de peso versus unidades de tiempo o temperatura, este gráfico es llamado curva térmica TG. Muchos tipos de materiales pueden ser caracterizados por técnicas de termogravimetría [Harvey D., 2000].

Procedimiento.

Las muestras caracterizadas son las que se describen en el apartado 4.2.2.2. El análisis se realizó con un equipo Mettler Toledo TGA/SDTA 851 en atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ en el rango de temperatura de 25–900°C.

4.2.2.4 *Isotermas de adsorción y desorción de N₂.*

La adsorción de gas sobre la superficie de un material es uno de los muchos métodos experimentales existentes para medir el área superficial y caracterizar el tamaño de poro. Se entiende por adsorción al enriquecimiento de uno o más componentes de la capa interfacial. En esta técnica se considera la interfase sólido/gas, en donde el sólido es llamado adsorbente y el gas que es capaz de ser adsorbido, es llamado adsorbato. Invariablemente la cantidad de gas adsorbida por la superficie del sólido depende de la temperatura absoluta (T), de la presión (P) y del potencial de interacción (E) entre el gas (adsorbato) y la superficie (adsorbente) [Lowell S. y cols., 2004]. La adsorción del nitrógeno es una de las principales técnicas para determinar el área superficial de materiales porosos y polvos. Desde 1938 hasta la actualidad, la teoría de Brunauer, Emmett and Teller (BET) es ampliamente utilizada para el análisis e interpretación de las isotermas de adsorción. La teoría de BET asume que las superficies adsorbentes son

perfectamente planas y que las moléculas de gas pueden ser adsorbidas en la superficie o apiladas encima de otra molécula que es adsorbida. La ecuación de BET da la cantidad de gas que se adsorbe en función de la presión relativa [Brunauer S. y cols., 1938]:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{c\left(\frac{P}{P_0}\right)}{\left[1+(c-1)\left(\frac{P}{P_0}\right)\right]\left[1-\left(\frac{P}{P_0}\right)\right]} \quad (4.2)$$

Sin embargo, la ecuación 4.2 no es considerada como lineal, por lo que para la determinación del volumen adsorbido (V_m) en la monocapa se suele usar en su forma lineal, tal y como lo muestra la ecuación 4.3.

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{\left[V\left(1-\left(\frac{P}{P_0}\right)\right)\right]} = \frac{1}{cV_m} + \frac{c-1}{cV_m} (P/P_0) \quad (4.3)$$

Donde $\frac{\frac{P}{P_0}}{\left[V\left(1-\left(\frac{P}{P_0}\right)\right)\right]} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$ da una línea recta a baja presión de $0,5 < (P/P_0) < 0,25$

dependiendo de la muestra en estudio. De dicha representación lineal se obtiene una pendiente $S = \frac{c-1}{cV_m}$ y una intercepción en $t = \frac{1}{cV_m}$ [Serrano G.V. y cols., 2001; Ladavos A.K. y cols., 2012].

La distribución del tamaño de poro se calculó mediante el método de Barret, Joyner y Halenda (BJH), el cual se realizó a partir de los isothermas de adsorción de N_2 [Barret E. P. y cols, 1951].

Procedimiento.

El equipo utilizado fue un TriStar 3000 (Micromeritics Instrument Corporation, USA), un analizador automático para la adsorción de gas. El equipo cuenta con un analizador de muestras, un desgasificador para la preparación de las muestras, una bomba de vacío y un módulo de control. La preparación de la muestras se inicia con la desgasificación de la misma, con el fin de eliminar contaminantes en la superficie y poros de la muestra. Este procedimiento se realizó durante 20 h a 140°C a una presión de 10^{-4} bar.

4.3 Métodos analíticos.

4.3.1 Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis).

La espectroscopia UV-Vis es uno de los métodos analíticos ampliamente utilizado en diversas áreas, tanto para la cuantificación como para la identificación del espectro de absorción de diversos compuestos. La espectroscopia es el resultado de la interacción entre la radiación y los átomos y moléculas. En función de la longitud de onda (λ), una muestra en solución absorbe radiación electromagnética de una fuente apropiada y la cantidad absorbida se relaciona con la concentración del analito [Skoog D. y cols., 2004].

4.3.1.1 Identificación de la longitud de onda de máxima absorción de los plaguicidas.

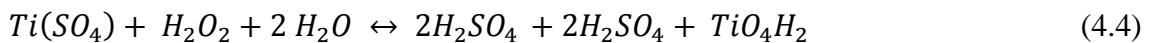
En primer lugar, la espectroscopia UV-Vis se utilizó como técnica analítica para determinar el espectro de absorción de cada uno de los compuestos en estudio, con la finalidad de identificar la longitud de onda de máxima absorción de los compuestos. El equipo empleado para estos estudios fue un espectrofotómetro UNICAM UV/Vis. La longitud de onda de máxima absorción se midió con una solución madre de 1000 mg L⁻¹ en acetonitrilo (Sigma-Aldrich) de cada uno de los contaminantes: acetamiprid (ACT), tiabendazol (TBZ) e imazalil (IMZ), a partir de esta madre se preparó una solución de menor concentración (6 mg L⁻¹) y se llevó a cabo un barrido de absorción de 200 a 400 nm. Se utilizaron cubetas de cuarzo Hellma de 10 mm de paso óptico.

4.3.1.2 Cuantificación del TiO₂ presente en la solución por medio de espectroscopia UV-Vis.

Se midió la posible presencia de TiO₂ libre en la solución con espectroscopia UV/Vis en donde se realizó un espectro de absorción de 300 a 400 nm al inicio y al final de cada experimento. Además se realizó una curva de calibración realizando diferentes soluciones con TiO₂-P25 en suspensión en agua desionizada a $\lambda = 600$ nm, a concentraciones de 0, 10, 20, 50, 100 y 200 mg L⁻¹, dando una $r^2 = 0,9999$.

4.3.1.3 Cuantificación de peróxido de hidrógeno por medio de UV-Vis.

La cuantificación del peróxido de hidrógeno se llevó a cabo espectrofotométricamente por medio de un método colorimétrico desarrollado por Eisenberg. En dicho método se emplea sulfato de titanio (IV) (Fluka), que reacciona con el peróxido de hidrógeno presente en la solución formándose un peroxocomplejo de color naranja debido al Ti (IV) que presenta una absorción máxima a 410 nm [Eisenberg G. M., 1946].



Procedimiento.

Se toma un volumen de 4.5 mL de la muestra y se coloca en un tubo de ensayo de 15 mL, después se le añaden 500 μ L del compuesto oxisulfato (IV) de titanio. Cuando el complejo se ha formado se observa un color amarillo-naranja, cuya intensidad varía dependiendo de la concentración del H_2O_2 ; el complejo coloreado se mide espectrofotométricamente a una longitud de onda de 410 nm después de un tiempo de espera de 5 min. Con el valor de la absorbancia medida se obtiene la concentración por medio de la curva de calibración que comprende un rango de 0,1–100 mg L⁻¹ (ver ecuación. 4.5).

$$[concentración\ de\ H_2O_2] = 51,731(ads) + 0,024 \quad (4.5)$$

$$R^2 = 0,9995$$

4.3.2. Espectroscopia de emisión atómica de plasma por acoplamiento inducido (ICP) para la cuantificación del TiO₂ libre en la solución.

La absorción de la radiación electromagnética provoca que las partículas como átomos, iones o moléculas pasen del estado fundamental a uno o más estados excitados de superior energía. Cuando las partículas excitadas (átomos, iones o moléculas) se relajan a niveles de menor contenido energético, éstas ceden el exceso de energía en forma de fotones generando la emisión de radiación electromagnética; la cual se puede caracterizar mediante espectros.

En espectroscopia ICP se hace uso de un plasma como fuente de atomización y de excitación. El plasma es una mezcla gaseosa que contiene concentraciones importantes de iones y electrones. El gas consiste en un flujo de argón ionizado por aplicación de un campo de radiofrecuencia capaz de producir potencias de 27,1 MHz. Este campo se acopla inductivamente al gas ionizado por una bobina refrigerada que rodea una "antorcha" de cuarzo que contiene y confina el plasma. La muestra en aerosol se genera dentro de una cámara de pulverización nebulizada y se mezcla con plasma pasando a través de un tubo inyector localizado dentro de la antorcha. La muestra es inyectada directamente en el ICP, donde los átomos se someten a temperaturas de 6000 a 8000°K con el fin de disociar y eliminar interferencias en el compuesto. Por otro lado, la elevada temperatura del plasma favorece la emisión atómica del compuesto [Clesceri L.S. y cols., 1998].

Procedimiento.

El equipo empleado fue un espectrómetro ICP-OES Optima 3300 DV Perkin Elmer equipado con un detector UV-Vis para un intervalo de longitud de onda entre 170-403 nm, y un detector del espectro visible en un intervalo de longitud de onda entre 404-782 nm. El Ti se midió a una $\lambda = 334,940$ nm. La disgregación de las muestras se llevó a cabo mediante digestión ácida con ácido fluorhídrico (HF), la disgregación se completa con un tratamiento en un horno vía microondas a 650 W (Milestone MLS 1200 Mega) durante 60 minutos en un reactor cerrado de teflón. El equipo fue calibrado según el procedimiento operativo estándar para el análisis de metales en aguas y aguas residuales por ICP [<http://water.epa.gov/>, 09-03-2015].

4.3.3 Medición de la concentración de los contaminantes mediante Cromatografía Líquida de Ultra Resolución (UPLC-DAD).

La cuantificación de los contaminantes en estudio (ACT, IMZ, ACP y TBZ) se realizó mediante Cromatografía Líquida de Ultra Resolución en fase reversa; el equipo utilizado fue un UPLC Agilent Serie 1200, acoplado a un detector UV/Vis con arreglo de diodos (G1316 C), una bomba binaria (G1312 B), un desgasificador (G1379 B), un

automuestreador (G1329 A); un módulo de inyección (G1316 B) y una columna Agilent C18 Zorbax Eclipse (4.6 x 50 mm).

Procedimiento.

En primer lugar se determinaron los parámetros para la cuantificación del ACT. Como fase móvil se empleó una mezcla de 90% de ácido fórmico 25 mM en agua Milli Q y 10% de acetonitrilo, el tipo de elución empleada fue isocrática, a un flujo de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$, su $\lambda_{\text{max}} = 246 \text{ nm}$. El tratamiento de muestras a concentraciones iniciales de 5 mg L^{-1} de ACT consistió en diluir la muestra en el mismo porcentaje que la fase móvil (90% acuoso: 10% acetonitrilo) y posteriormente se pasó por un filtro desechable de Polyesteramida de $0,22 \text{ }\mu\text{m}$. Para las muestras que contenían concentraciones menores a $100 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$, se procedió filtrando primeramente la muestra y después pasando por el mismo filtro la mezcla de elución con el acetonitrilo para arrastrar los posibles restos de ACT. Para la cuantificación de la concentración del ACT, se realizaron dos rectas de calibrado, una para medir concentraciones menores de 5 mg L^{-1} ($1\text{-}20 \text{ mg L}^{-1}$ $r^2 = 1$) y otra para medir concentraciones menores de $100 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ ($10\text{-}200 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ $r^2 = 1$), en este caso se estableció el límite de detección en $0,44 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ y de cuantificación en $1,45 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$.

La separación y cuantificación de la mezcla de plaguicidas (ACP, IMZ y TBZ) se realizó utilizando el mismo equipo UPLC, siendo la fase móvil acetonitrilo (%A) y ácido fórmico 25 mM en agua Milli Q (%B), las condiciones del método se muestran en la tabla 4.4. El tipo de elución fue con gradiente a una velocidad de flujo de 1 mL min^{-1} , el volumen de inyección fue de $100 \text{ }\mu\text{L}$, y las longitudes de onda seleccionadas fueron: $\lambda_{\text{THZ}} = 300 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{IMZ}} = 225 \text{ nm}$ y $\lambda_{\text{ACP}} = 245 \text{ nm}$.

Tabla 4.4. Método cromatográfico para la cuantificación y separación de la mezcla de plaguicidas.	
Tiempo	%B
0	100
7	85
12	50
13	50
13.01	0
15	0
Post-Time	3

La recta de calibrado para la la cuantificación de los plaguicidas se realizó en el rango de 0 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ (TBZ $r^2= 0,9991$, IMZ $r^2= 0,9993$ y ACP $r^2= 0,9998$), se determinaron los límites de cuantificación (ACP= 5,05 $\mu\text{g L}^{-1}$, IMZ= 45,15 $\mu\text{g L}^{-1}$ y TBZ= 4,44 $\mu\text{g L}^{-1}$) y detección (ACP= 1,69 $\mu\text{g L}^{-1}$, IMZ= 14,56 $\mu\text{g L}^{-1}$ y TBZ=1,48 $\mu\text{g L}^{-1}$); cada muestra fue diluida en fase móvil manteniendo una proporción de 90% de fase acuosa y 10% de acetonitrilo. Finalmente la muestra preparada se colocaba en un vial de 1,5 mL apto para el módulo de inyección automático.

4.3.4 Análisis de contaminantes a baja concentración a través de cromatografía líquida-espectrometría de masas (LC-MS).

Fundamento teórico del LC-MS.

El primer espectrómetro de masas fue desarrollado en la década de los años 20 del siglo pasado por el físico inglés F.W Aston. A partir de ese diseño, se desarrolló un método más directo y más exacto para determinar la masa atómica y molecular, la espectroscopia de masas. La espectroscopia de masas se basa en la obtención de iones a partir de una muestra en fase gaseosa bombardeada por una corriente de electrones de alta energía. La colisión entre los electrones y los átomos (o moléculas) en fase gaseosa produce iones positivos por eliminación de un electrón de cada átomo o molécula. Esos iones positivos de masa m y carga e pasan a través de dos discos de cargas opuestas, generándose una aceleración. Los iones emergentes son desviados dentro de un campo magnético. La trayectoria depende de la relación carga-masa (e/m). Los iones de una baja relación e/m trazan una curva mayor que los que tienen una relación mayor e/m , mientras que los iones que tienen cargas iguales pero diferentes masas, también se separan unos de otros. La masa de cada ión (y por lo tanto su átomo o molécula madre) se determina a partir de la magnitud de su desviación. Cuando los iones llegan al detector, éste registra la corriente de cada tipo de ión. La cantidad de corriente generada es directamente proporcional al número de iones, permitiendo así determinar la abundancia de los isótopos. Uno de los principales problemas en la espectroscopia de masas es la posibilidad de vaporización de la muestra, sin embargo, gracias a Yamashita y Fenn que en 1984 introdujeron la espectroscopia de masa con ionización por electro spray (ESI-MS) se evitó esa posibilidad. Hoy en día, se pueden encontrar más de 2000 publicaciones que muestran el uso de la ESI-MS para la identificación de diversos compuestos, entre ellos fármacos,

plaguicidas, artículos de uso diario, etc. En la ionización por electro spray, la muestra es disuelta en un disolvente adecuado, pasa a través de un capilar metálico en cuya punta se aplica un alto potencial (KV) y una presión, generando una niebla de gotas de carga elevada, de manera que la evaporación del solvente hace que aumente la densidad de carga, produciéndose la desorción en fase gaseosa. El análisis por ESI se puede hacer provocando una ionización positiva o negativa y mediante el voltaje del capilar se selecciona la polaridad de los iones que se desean analizar (Fig. 4.3). La información estructural detallada sobre estos compuestos se puede obtener mediante las técnicas de fragmentación del cono de tensión con un único instrumento de MS, disociación inducida por colisión (CID) con instrumentos de triple cuadrupolo MS y técnicas MS^n utilizando un cuádruplo con trampa de iones. En el presente trabajo se utilizó el triple cuadrupolo, el cual consiste en cuatro barras paralelas, separadas entre ellas, a las que se aplica un potencial de corriente continua, sobre el que se superpone un potencial de radiofrecuencia (Fig. 4.4). La figura 4.4 muestra como los iones atraviesan el interior de las barras, creando un campo magnético que actúa a modo de filtro, determinando qué iones alcanzarán el detector. Sólo algunos iones alcanzarán el detector dependiendo del campo de radiofrecuencia aplicado así como de su relación e/m . La aplicación de estas técnicas acopladas a cromatografía líquida ha favorecido la identificación de diversos compuestos en matrices complejas [Banerjee S. y cols., 2012; Smyth W.F. y cols., 2005; Smyth W.F. y cols., 2006].

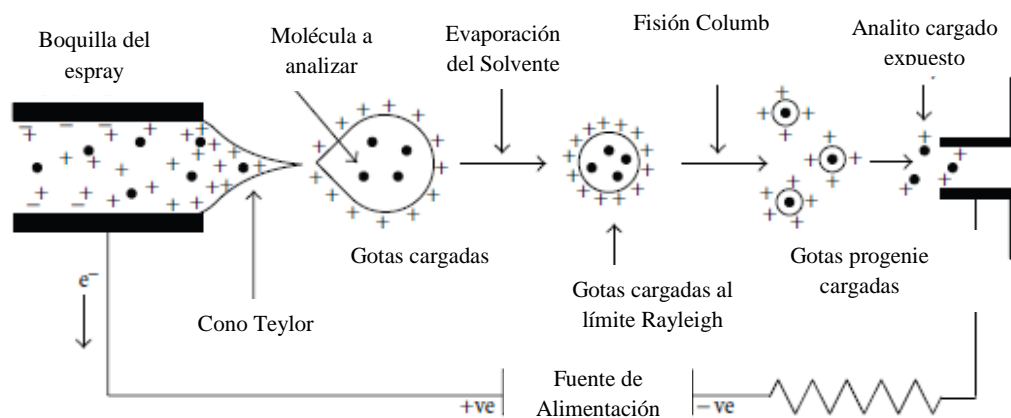


Figura 4. 3. Representación esquemática del proceso de ionización [Banerjee S. y cols., 2012].

Descripción del equipo.

El equipo utilizado para la detección de contaminantes a baja concentración presentes en el agua residual procedente de la planta de Cítricos del Andarax fue un cromatógrafo de líquidos Agilent 1200 con detector de masas AB SCIEX QTRAP[®] 5500 (Fig. 4.5). Este detector de masas es un sistema de triple cuadrupolo de alta sensibilidad que realiza monitoreo de reacción múltiple (MRM) para cuantificación de compuestos conocidos debido a su reconocida alta sensibilidad y selectividad. Al operar en modo MRM, el primer cuadrupolo (Q1) filtra un ión precursor específico, posteriormente la celda de colisión (Q2) genera fragmentos (iones producto), que luego se filtran en el tercer cuadrupolo (Q3) (Fig. 4.4). El diseño del QTRAP[®] 5500 favorece la eliminación de interferencias mejorando la extracción, sensibilidad y selectividad de los iones. Además su doble filtrado reduce el nivel de ruido en buena medida, ya que siempre existe la posibilidad de que un elevado ruido de fondo o las señales de la matriz interfieran con el analito buscado [www.absciex.com].

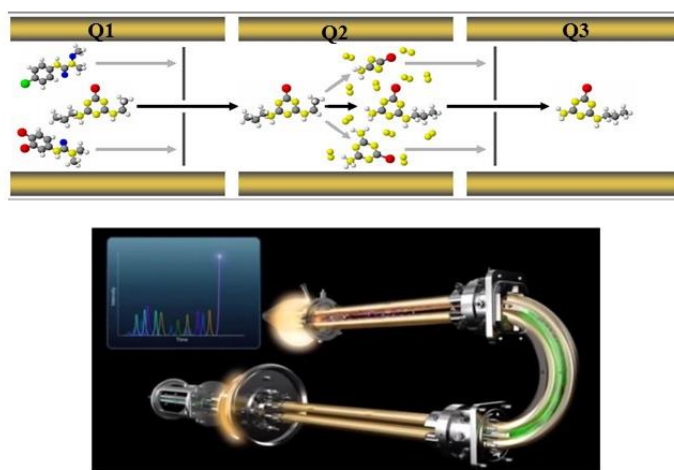


Figura 4. 4. Monitoreo de reacción múltiple (MRM) [www.absciex.com].

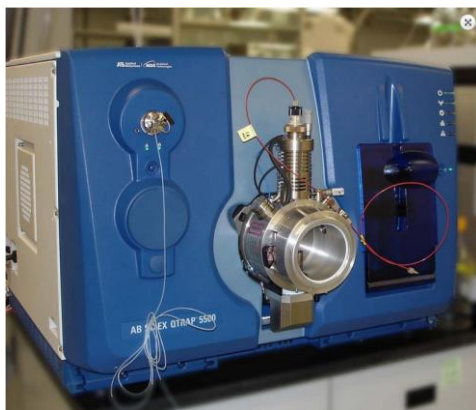


Figura 4. 5. Detector de masas AB SCIEX QTRAP® 5500.

Procedimiento.

Las condiciones del método utilizado en el equipo se muestran en la tabla 4.5.

Tabla 4.5. Condiciones cromatográficas para la cuantificación y separación de plaguicidas por medio de LC-MS.																	
Fase móvil	<p>Eluentes:</p> <p>B% Acido Fórmico 10% en agua grado Milli Q.</p> <p>A% Acetonitrilo.</p> <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th>Tiempo</th> <th>%B</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>0,5</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>8</td> <td>100</td> </tr> <tr> <td>15</td> <td>100</td> </tr> <tr> <td>15,1</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>25</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>Post-Time</td> <td>3</td> </tr> </tbody> </table>	Tiempo	%B	0	10	0,5	10	8	100	15	100	15,1	10	25	10	Post-Time	3
Tiempo	%B																
0	10																
0,5	10																
8	100																
15	100																
15,1	10																
25	10																
Post-Time	3																
Tipo de Elución	Gradiente																
Velocidad de flujo	500 $\mu\text{L min}^{-1}$																
Volumen de inyección	10 μL																
Columna	C18																
Detector	QTRAP® 5500																

El detector AB SCIEX QTRAP® 5500 fue operado con una fuente Turbo V™ y una sonda Electro spray Ionización (ESI). En total se realizaron 24 transiciones en polaridad positiva, las condiciones del equipo se listan en las siguientes tablas 4.6 y 4.7.

Tipo de Escaneo:	MRM
Polaridad:	POSITIVA
Duración total del análisis:	25 min
Potencial de desagrupación (DP):	100
Potencial de entrada (EP):	10
Cortina de gas (CUR):	20
Colisión de gas (CAD):	medio
Ion spray voltage (IS):	5500
Temperatura (TEM):	550
SOURCE GAS 1 (GS1):	50
SOURCE GAS 2 (GS1):	50
Resolución Q1:	baja
Resolución Q3:	Individual

Masa Q1 (Da)	Masa Q3 (Da)	Tiempo (milisegundos)	Compuesto ID	CE (volts)
223	126	40	Acetamiprid 1	30
223	56	40	Acetamiprid 2	21
192	160,1	40	Carbendazim 1	27
192	132	40	Carbendazim 2	41
297,8	255,9	40	Imazalil 1	24
297,8	158,9	40	Imazalil 2	34
256	175,1	40	Imidacloprid 1	27
256	209,1	40	Imidacloprid 2	35
378,1	310	40	Prochloraz 1	16
378,1	268	40	Prochloraz 2	22
239	72,1	40	Pyrimicarb 1	38
239	182,1	40	Pyrimicarb 2	23
200,2	175,1	40	Thiabendazol 1	36
200,2	131,1	40	Thiabendazol 2	45

4.3.4.1 Tratamiento de muestras para LC-MS. Extracción en fase sólida (SPE).

La caracterización del influente y efluente del agua de Cítricos del Andarax incluyó también la identificación y cuantificación de compuestos a baja concentración ($\mu\text{g L}^{-1}$, ng L^{-1}) así como el seguimiento de los mismos en la degradación fotocatalítica de muestras no enriquecidas con mezcla de plaguicidas. A las muestras empleadas para este estudio se les realizó un pretratamiento mediante extracción en fase sólida (SPE) con el fin de concentrarlas y purificarlas.

La extracción en fase sólida (SPE) es una potente y sencilla técnica de limpieza y/o pre-concentración de muestras que al mismo tiempo es rápida y económica. Una columna SPE consiste en un lecho adsorbente de partículas gruesas mantenido entre dos discos porosos en un tubo de jeringa desechable (cartucho). La SPE permite la pre-concentración de la muestra con un riesgo mínimo de pérdida o contaminación de la misma. El componente de interés resulta retenido en la fase sólida mientras que la mayoría de los componentes de la matriz se eluyen. El mecanismo para la retención de los compuestos en el adsorbente del cartucho depende de las características propias del analito, así como de las del adsorbente, y se basa en interacciones tipo dipolo-dipolo, ión-dipolo, interacciones hidrofóbicas o de intercambio iónico. La diversidad de estas interacciones, además de la diversidad de los materiales adsorbentes disponibles, permite la adaptación del método de SPE a los analitos específicos que se pretenden analizar. En la actualidad, esta técnica es una herramienta primordial tanto para la identificación de contaminantes traza en alimentos como en aguas residuales [Law B. y cols., 1992; Fatta D. y cols., 2007]. En SPE se puede hacer uso de diferentes fases sólidas disponibles, como las resinas de carbono, HLB, MAX, o WAX que pueden ser acondicionadas de formas diferentes según el propósito que se trate. En este trabajo la SPE se llevó a cabo mediante cartuchos Oasis[®] HLB (divenilbenzeno/N-vinilpirolidino) de 6 cm^3 con 200 mg de adsorbente proporcionados por Waters (Waters, Miliford, EE.UU.) (Fig. 4.6). Los cartuchos Oasis[®] HLB son un sorbente de fase reversa con balance hidrofílico-lipofílico para todos los compuestos. Estos cartuchos son estables a pH de 0-14, no habiendo interacción con los grupos silano (Fig. 4.6).

Procedimiento.

Antes de iniciar la preconcentración de las muestras, éstas eran filtradas con filtros de membrana MC-Millipore de 0,45 μm , posteriormente se les ajustó el pH a 8 para ser preconcentradas por medio de extracción en fase sólida. Las muestras fueron preconcentradas “n” veces dependiendo de la procedencia de la muestra, es decir, si las muestras procedían del influente o bien del efluente, estos datos se tomaron en cuenta al realizar los cálculos para cuantificar la concentración de los contaminantes en estudio.

Para la extracción de las muestras se aplicó el siguiente esquema general:

- Acondicionamiento del cartucho: 5 mL de metanol (Sigma-Aldrich) y posteriormente se pasaron 5 mL de agua grado Milli Q a pH 8.

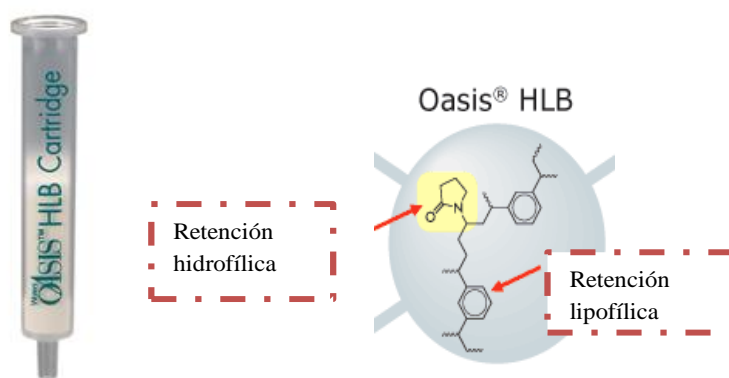


Figura 4. 6. Cartuchos SPE Oasis[®] HLB de la marca Waters.

- Carga: Dependiendo de la procedencia de las muestras 100 o 200 mL a un flujo de 10 mL min^{-1} , controlándolo por medio de una cámara de vacío Supelco Visiprep (Fig. 4.7.).
- Limpieza del cartucho: 5 mL con agua Milli Q a pH 8 y posteriormente los cartuchos se secan con nitrógeno durante 15 min.
- Elución: 2x5 mL de metanol.

Los eluatos obtenidos se concentraron evaporando el disolvente con una corriente suave de nitrógeno hasta sequedad, una vez seca la muestra, se recompone el extracto en 1 mL de acetonitrilo.



Figura 4. 7. Equipamiento para realizar la extracción en fase sólida.

4.3.4.2 Extracción de las muestras de biomasa del RLF biológico.

La metodología de extracción de muestras de una matriz biológica (fangos activos) es limitada [Díaz-Cruz M. S. y cols., 2009; Hamid H. y cols., 2012]. La complejidad inherente asociada con la composición de un fango activo y las concentraciones tan bajas de contaminantes convierten en un desafío el análisis de este tipo de muestras. La detección y medida de los microcontaminantes presentes en cualquier muestra de biomasa activa implica una etapa de estabilización, extracción de los compuestos de la matriz biológica, lavado de la muestra y finalmente la cuantificación [Hamid H. y cols., 2012].

Para analizar la concentración de microcontaminantes presentes o retenidos en la biomasa de los procesos biológicos desarrollados durante este trabajo es necesario variar el proceso de extracción y preconcentración que se ha descrito para las muestras de agua residual. En este caso se trata de una muestra semisólida, es decir, la biopelícula adherida a los soportes del reactor biológico de lecho fijo.

Procedimiento.

Para el análisis de la concentración de microcontaminantes adsorbidos en el biofilm generado en los soportes, se tomaron entre 75,6-62,9 g de soportes como muestra, y se les añadió 500 mL de acetonitrilo para desprender completamente la biopelícula formada

sobre la superficie de los soportes, y de esta forma extraer y disolver los plaguicidas que posiblemente quedaron adsorbidos en el biofilm. La mezcla se colocó en un agitador orbital shaker a 180 rpm durante toda la noche. Al día siguiente se filtró la mezcla, se conservó el filtrado y se lavaron los soportes. Estos soportes se vuelven a pesar para calcular por diferencia la cantidad de biomasa adherida a los soportes, y así calcular el porcentaje en peso de biomasa en la muestra. Las muestras de soportes se tomaron al inicio y al final de cada biotratamiento (tratamiento en modos de operación discontinuo y continuo). La mezcla de acetonitrilo resultado de la filtración se preconcentra 100 veces, la preconcentración se lleva a cabo usando un termoblock (Stuart SBH200D) a 35°C y se aplica una leve corriente de N₂, con el fin de evaporar hasta sequedad. En un tubo de ensayo único para cada muestra se va adicionando progresivamente el volumen de toda la muestra hasta que se evapora por completo quedando un residuo seco adherido al tubo de ensayo. La reconstitución de la muestra fue en 1 mL de acetonitrilo, posteriormente las muestras se filtraron (filtro de Polyesteramida de 0,22 µm) y se llevaron a analizar directamente en el equipo UPLC (4.3.3), el factor de preconcentración se tomó en cuenta para los cálculos.

Por otro lado, se tomaron muestras del biofilm adherido a los soportes cuando se adicionó 100 µg L⁻¹ de cada plaguicida (TBZ, IMZ y ACP) para seguir la degradación dentro del sistema RLF, estas muestras fueron extraídas como se mencionó anteriormente y se midieron directamente en el equipo UPLC (4.3.2).

Cuantificación de los plaguicidas adsorbidos en la biomasa.

La cantidad de plaguicidas adsorbidos en el biofilm por unidad de masa de soporte, se calcularon por medio de la siguiente ecuación:

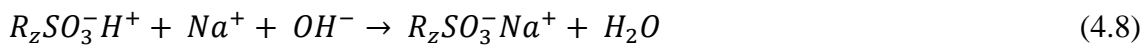
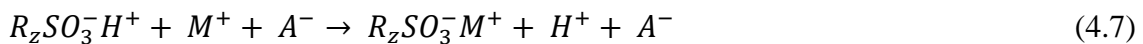
$$q = \frac{(C_e - C_0) * v}{m} \quad (4.6)$$

donde q es la cantidad de compuesto adsorbido por masa de soporte (K1), C_e (mg L⁻¹) es la concentración de cada plaguicida medido en su estado de equilibrio, es decir después de la etapa de estabilización, C_0 (mg L⁻¹) es la concentración inicial, v (L) es el volumen del acetonitrilo añadido para la extracción de los contaminantes y m (g) es la biomasa extraída de los soportes. Usualmente $C_e \gg C_0$, sin embargo, cuando las condiciones del influente del RLF cambian, la concentración de contaminantes adsorbida puede aumentar o

disminuir provocando incluso la liberación de dichos contaminantes al efluente hasta alcanzar las nuevas condiciones de equilibrio.

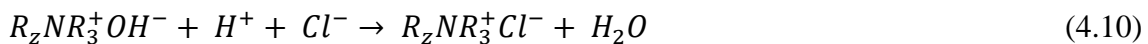
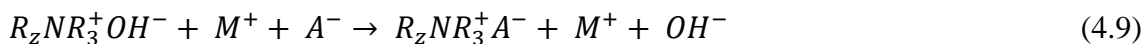
4.3.5 Cromatografía iónica.

La cromatografía iónica combina la separación mediante intercambio iónico con la detección a través de medidas conductimétricas. La cromatografía iónica es un proceso que permite la separación de iones, cationes, moléculas cargadas como proteínas, pequeños nucleótidos y aminoácidos. La fase estacionaria es usualmente una resina de intercambio iónico, esta resina muestra en la superficie grupos funcionales que interactúan con iones de carga opuesta dependiendo del análisis. La cromatografía se subdivide en cromatografía de intercambio catiónico y cromatografía de intercambio aniónico. Si por ejemplo, una sal MA de un anión A^- es separado por una resina de intercambio aniónico y eluido con NaOH, la elución desde la columna será una mezcla de MA y NaOH, y al pasar el catión por la columna supresora se llevará a cabo la siguiente reacción:



Así, cuando el NaOH pasa por la columna forma su ion correspondiente y éste posteriormente genera su ácido HA, el cual es detectado por el conductímetro.

Para el análisis de cationes, una mezcla de MA y HCl genera las siguientes reacciones:



Al pasar el HCl por la columna forma su catión correspondiente y después se genera su base MOH, para ser medido por conductividad [Christian D. G, 2004; Eith C y cols., 2006].

Procedimiento.

En el presente trabajo, se cuantificaron los aniones y ácidos carboxílicos de bajo peso molecular usando un cromatógrafo iónico Metrohm 872 Extension Module, mientras que la determinación de cationes y aminos se cuantificaron usando un cromatógrafo catiónico Metrohm 850 Professional IC, ambos equipos se componen de: un módulo de bombeo, módulo de columnas, termostato, columna de supresión, detector de conductividad y un muestreador automático. Para la cuantificación correcta de las muestras, ambos equipos fueron calibrados con estándares de aniones, cationes, ácidos carboxílicos y aminos. Las fases móviles para la detección de aniones, ácidos carboxílicos, cationes y aminos se muestran en la tabla 4.4. La preparación de las muestras consistió en una filtración previa mediante filtro de Polyesteramida de 0,22 μm , y dependiendo del tipo muestra (y la concentración esperada) se realizaba una dilución en agua Milli Q, que se tomaba en cuenta al analizar los datos.

Tabla 4.8. Condiciones para determinar aniones, cationes, aminas y ácidos carboxílicos por medio de Cromatografía iónica.																	
Compuestos a determinar	Condiciones de la fase móvil																
Aniones y Ácidos Carboxílicos:	<p>Eluentes: % A: Carbonato sódico (Na_2CO_3) 5,0 mM. % B: Agua Milli Q</p> <p>Tipo de elución: Gradiente Método cromatográfico</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Tiempo</th> <th>%B</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>8</td> <td>20</td> </tr> <tr> <td>12</td> <td>20</td> </tr> <tr> <td>40</td> <td>100</td> </tr> <tr> <td>40</td> <td>100</td> </tr> <tr> <td>42</td> <td>20</td> </tr> <tr> <td>43</td> <td>20</td> </tr> <tr> <td>Caudal</td> <td>0,7 mL min⁻¹</td> </tr> </tbody> </table> <p>Conductividad inicial: 0,150 $\mu\text{S cm}^{-1}$</p>	Tiempo	%B	8	20	12	20	40	100	40	100	42	20	43	20	Caudal	0,7 mL min ⁻¹
Tiempo	%B																
8	20																
12	20																
40	100																
40	100																
42	20																
43	20																
Caudal	0,7 mL min ⁻¹																
Cationes y aminas:	<p>Eluentes: Nitrato de amonio (NH_4NO_3) 2 N (850 μL) + Ácido Piridínico ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) 7.5 mL + Acetato de sodio 90 mL En un volumen total de 1L</p> <p>Tipo de elución: Isocrática Caudal: 0,9 mL min⁻¹ Conductividad inicial: 500 $\mu\text{S cm}^{-1}$</p>																

4.3.6 Análisis del carbono orgánico disuelto (COD).

La cantidad de materia orgánica disuelta en una muestra se determina por diferencia entre el carbono total (CT) y el carbono inorgánico (CI). La medida del COD se realizó con un equipo Shimadzu TOC-V-CSN equipado con un módulo de nitrógeno (TNM-1) y un muestreador automático (ASI-V). El fundamento del análisis se basa en una oxidación catalítica a 680°C, en donde la muestra pasa a través de una columna de combustión empacada con pequeñas esferas de alumina cubiertas con platino las cuales se mantienen

a 680°C. La cantidad de CO₂ generada en este proceso es arrastrada por el gas portador hasta llegar a la celda de infrarrojo no dispersivo (NDIR) en donde el CO₂ es detectado. La detección es una señal NDIR que forma picos, el área del pico es proporcional a la concentración de CT en la muestra. En la medida del CI, la muestra se introduce en un recipiente de reacción en el que se burbujea aire en presencia de ácido fosfórico (25% p/V). La descomposición de los carbonatos y bicarbonatos (CI) presentes en la muestra genera CO₂, que se procesa en el NDIR de la misma forma que el CT. La relación lineal existente entre el área calculada por el procesador de datos y la concentración correspondiente de CT y CI permite una cuantificación basada en rectas de calibración internas.

Como se mencionó anteriormente el equipo cuenta con un módulo de nitrógeno, el cual fue utilizado para la medición de nitrógeno total (NT). El fundamento de la medición del NT consiste en la descomposición de muestra para dar monóxido de nitrógeno mediante ozonización. La medición comienza cuando la muestra entra al tubo de combustión a una temperatura de 720°C. El nitrógeno que forma parte de algún compuesto pasa a monóxido de nitrógeno, posteriormente se oxida a nitrito en presencia de ozono, que genera picos en el detector de quimioluminiscencia, donde el área del pico es proporcional a la concentración de NT.

Para la correcta cuantificación del TC y CI el equipo es calibrado con seis rectas de calibración internas que van de 0-10, 10-50, 50-250, 250-1000, 1000-2500 mg L⁻¹. Mientras que para el NT las curvas de calibración son de 0-10 y 10-100 mg L⁻¹. En todos los casos el coeficiente de correlación es de al menos 0,999.

Procedimiento.

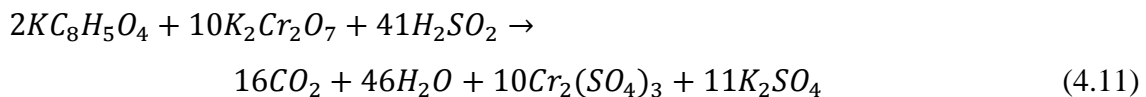
Normalmente la concentración de COD se mide simultáneamente con la medida del NT. En ambas medidas la alícuota de muestra que se inyecta es colectada del mismo vial. La preparación de la muestra requiere un sencillo tratamiento previo consistente en la filtración de unos 12-15 mL de la misma a través de un filtro de Polyesteramida de tamaño de poro de 0,22 µm antes de introducirla en el muestreador del equipo. De esta forma se retiran los sólidos en suspensión presentes en la muestra. Una precaución a tener en cuenta en la medida del NT es tapar bien el vial con el correspondiente septum una vez filtrada la muestra, para evitar la evaporación de cualquier compuesto nitrogenado.

4.3.7 Análisis de la demanda química de oxígeno (DQO).

Se entiende por demanda química de oxígeno (DQO), la cantidad de materia orgánica e inorgánica presente en agua susceptible de ser oxidada por un oxidante fuerte. La DQO puede ser determinada por diversos métodos: valorimétricamente, fotométricamente de acuerdo a la EPA (método 410.4), Standard Hach® y Method 5520D.

En el presente trabajo, la DQO se determinó mediante un test en cubetas (Spectroquant®, Merck), el cual está establecido en la EPA como método 410.4. Este método emplea dicromato potásico ($K_2Cr_2O_7$) como oxidante.

Cuando la materia orgánica es oxidada por el dicromato potásico en presencia de ácido sulfúrico, la mayor parte del carbón es convertido a CO_2 . La reacción se muestra usando un estándar de biftalato ácido de potasio (KHP):



Los iones Dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$) colorean la solución de amarillo-naranja y cuando el dicromato es reducido a ion crómico (Cr^{+3}), la solución se torna verde. El ion dicromato tiene una adsorción máxima en 420 nm y el ion crómico adsorbe en 600-620 nm [Ramalho R.S., 2005; www.envexp.com, COD, abril 2014].

Procedimiento.

Se tomaron 3 mL de muestra filtrada previamente con filtros de Polyesteramida de 0,22 μm y se añadieron a los tubos del test Spectroquant®, los tubos se agitaron usando un agitador tipo vórtex (Heidolph); posteriormente el tubo se introduce en un termoblock durante 2h a 148°C. Una vez concluido el tiempo de digestión, los tubos se dejaron enfriar y se procedió a medir la absorbancia en un espectrofotómetro Spectroquant® NOVA 30 de Merck. Si se esperaba una concentración mayor de 1500 $mg L^{-1}$ de DQO se procedía a realizar una dilución en agua desionizada.

Para la correcta cuantificación de la DQO, se realizaron curvas de calibración para los dos rangos de los tests comerciales (10-150 $mg O_2 L^{-1}$ y 100-1500 $mg O_2 L^{-1}$), para esto se utilizó un estándar de biftalato ácido de potasio a diferentes concentraciones y con la pendiente de la recta de calibrado se obtuvo la ecuación para calcular la concentración:

Rango 100-1500 mg O₂ L⁻¹

$$\text{DQO} = 1547,5 (\text{ads}) + 6,4478 \quad (4.12)$$

$$R^2 = 0,9998$$

Rango 10-150 mg O₂ L⁻¹

$$\text{DQO} = -193,82 (\text{ads}) + 328,47 \quad (4.13)$$

$$R^2 = 0,9998$$

4.3.8 Medida de los sólidos totales en suspensión (STS) (American Standard Methods).

Los “sólidos totales” es el término empleado para la materia residual que permanece en el recipiente después de haber evaporado totalmente la muestra y de secar la materia durante 2 horas en un horno a una temperatura entre 103 y 106°C. Los sólidos totales engloban a los “sólidos totales en suspensión”, que se define como la porción de sólidos totales que quedan retenidos en un filtro. En este análisis, la pérdida de materia orgánica por volatilización suele ser insignificante.

La muestra bien homogeneizada se evapora en un filtro previamente secado en un horno hasta obtener un peso constante. El aumento en el peso del filtro con respecto a su peso seco, representa los sólidos totales en suspensión. Las interferencias que se pueden detectar en este método provienen de muestras que contengan una alta concentración de calcio, magnesio, cloruro y/o sulfato, ya que son especies higroscópicas que requieren un tiempo de secado más prolongado y un rápido pesado del filtro. Además, una cantidad de residuo excesiva en el filtro puede formar una costra que atrape fácilmente el agua, con lo que se debe de establecer un límite de muestra de forma que el residuo obtenido no sea mayor de 200 mg.

En el presente trabajo el objetivo principal de determinar los STS fue conocer el momento en que los fangos activos inoculados en el reactor biológico RLF se han fijado totalmente en los soportes de polipropileno. Una vez el valor de STS está por debajo del límite de detección, se puede asegurar que se dispone de un reactor de lecho fijo con la biomasa totalmente soportada.

Los sólidos totales y sólidos volátiles (SVS) se cuantificaron por medio de un método gravimétrico, el cual está establecido en el manual “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” [Clesceri L. S. y cols., 1998].

Procedimiento.

En primer lugar, se lavan los filtros de 0,45 μm (ALBET[®] microfibra de vidrio sin ligantes ref. GF52090 \varnothing 90mm) y se llevan a secar a una temperatura entre 103-106°C durante una hora. Una vez que se han enfriado dentro de un desecador se pesa el filtro en una balanza analítica (Mettler Toledo AB204-S/FACT) y se registra el peso (A) en mg, después se recoge la muestra de 20 mL previamente homogeneizada y se filtra al vacío con la ayuda de un embudo Büchner y un kitasato. Una vez filtrada la muestra, el filtro se lleva a la estufa durante 2 h a 106 °C; una vez finalizado el tiempo se deja enfriar nuevamente en el desecador y se registra el peso hasta llevarlo a peso constante (B). Para los SVS, se realiza el mismo procedimiento pero en este caso el filtro se introduce en la mufla a 550°C durante 30 min, se deja enfriar nuevamente en el desecador y se registra el peso hasta llevarlo a peso constante (C) [Clesceri L. S. y cols., 1998].

Por medio de las siguientes ecuaciones se calculan los STS y los SVS.

$$\text{mg de Sólidos Totales } L^{-1} = \frac{(A-B)*1000}{\text{Volumen de muestra,mL}} \quad (4.14)$$

Donde:

A= Peso del filtro + el residuo (mg) después de la estufa a 106°C

B= Peso del Filtro (mg)

$$\text{mg de Sólidos Volátiles } L^{-1} = \frac{(A-C)*1000}{\text{Volumen de muestra,mL}} \quad (4.15)$$

Donde C= Peso del filtro + el residuo (mg) después de la mufla a 550°C

4.3.9 Medida de pH.

La medición de pH para los experimentos fotocatalíticos, así como para ajustar el pH se realizó utilizando un pH metro Mettler Toledo con un electrodo Inlab[®] Expert Pro integrado con un sensor de temperatura. El pH metro era calibrado una vez por semana con buffers de pH 7 y pH 4 (Crison). La medición del pH se realizaba de forma directa hasta que se estabilizara la medida.

4.3.10 Medida de la conductividad.

La conductividad se midió usando un Conductímetro GPL 31, Crison. La calibración de este equipo se realizaba periódicamente utilizando estándares de 1413 $\mu\text{S cm}^{-1}$ y 12,88 $\mu\text{S cm}^{-1}$ (Crison).

La medición de la muestra se realizaba directamente introduciendo la célula de conductividad y la sonda de temperatura hasta que la medida se estabilizara.

4.4. Bioensayos.

Fraccionamiento de la DQO.

La DQO es un parámetro comúnmente utilizado para caracterizar un agua residual desde el punto de vista medioambiental e ingenieril. Este parámetro engloba las diferentes especies de carbono orgánico presentes en el agua sin distinción entre posibles fracciones más o menos biodegradables [Orhon D. y cols., 1997]. Se puede decir que la complejidad del agua residual bajo estudio es directamente proporcional al número de fracciones en que puede dividirse su DQO.

En este contexto la DQO total presente en el agua está formada por dos componentes: la fracción no biodegradable o inerte, DQOi, y la fracción biodegradable, DQOb. A su vez, estas dos fracciones se subdividen: la DQOi está formada por una parte soluble (DQOis), que representa la fracción de carga orgánica inerte que atraviesa un sistema biológico sin verse afectada, ni afectar al sistema y aparece en el efluente tal cual entra, y por otro lado,

existe una parte inerte particulada (DQOip) que puede quedar atrapada en el sistema, por ejemplo, en un lecho fijo o en un reactor biológico de membrana. Por otro lado, la DQOb se divide en una parte rápidamente biodegradable (DQOrb) y una parte lentamente biodegradable (DQOlb) (Fig. 4.8).

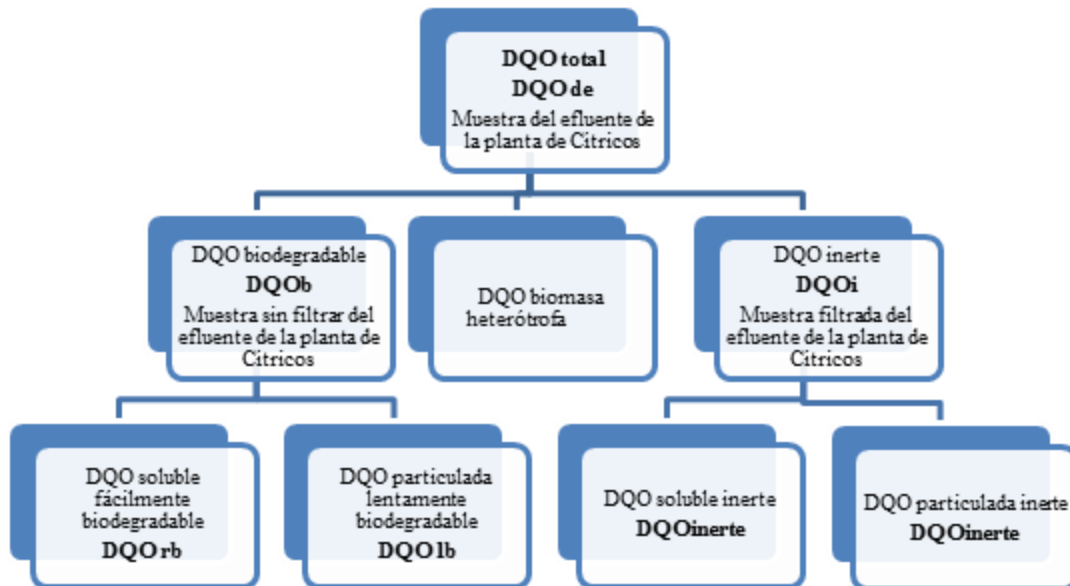


Figura 4. 8. Diagrama explicativo sobre el fraccionamiento de la DQO.

La DQO, en este caso, se determina por medio de técnicas de respirometría. Estas técnicas utilizan la medida del consumo biológico de oxígeno para monitorizar y controlar los procesos biológicos aerobios de depuración de aguas residuales. Este oxígeno consumido es el resultante de la respiración de los microorganismos del fango activo en su proceso de metabolización de la materia orgánica y se relaciona directamente con el crecimiento microbiano y la captación del sustrato para la obtención de energía. En general, esta técnica principalmente permite conocer los siguientes parámetros [Prieto-Rodríguez L. y cols., 2013]:

- La salud del fango activo.
- La cantidad de oxígeno requerida en el tratamiento biológico.
- La capacidad de eliminación de la DQO biodegradable (DQOb).
- El carácter degradable del agua a tratar.
- La capacidad de eliminación de amonio: nitrificación.
- Toxicidad o Inhibición.

La respirometría no compite con las medidas de DBO₅, o DQO, sino que es totalmente complementaria a éstas en la tarea de confeccionar un perfil de un determinado sistema biológico. Es necesario tener en cuenta que estas medidas tradicionales están exclusivamente referidas al agua y no a la actividad del fango activo, sin embargo, la respirometría analiza el comportamiento del fango cuando una muestra pasa a mezclarse con el mismo, confeccionando el “licor mezcla” a tratar. La demanda de oxígeno se provoca en el fango y no en la muestra. Puesto que el proceso de depuración biológica depende del estado del fango activo, es lógico que se analice el propio fango y el efecto que se produce cuando éste se mezcla con el agua a tratar.

Existen muchos tipos de respirómetros de complejidad y funcionamiento diverso; en el presente trabajo se utilizó un respirómetro BM-Advance de la marca SURCIS S.L. Este equipo permite la determinación de la biodegradabilidad a corto plazo y la toxicidad aguda de aguas residuales.

El consumo de oxígeno por medio del respirómetro BM-Advance se mide principalmente bajo dos variantes:

- **Velocidad de consumo de oxígeno** = Tasa de Respiración (Rs, OUR)
- **Cantidad total de oxígeno consumido para degradar una muestra durante un determinado período de tiempo** = Demanda Bioquímica de Oxígeno a corto plazo (DBO_{st}).

El respirómetro BM-Advance, se compone de un sistema de bombeo que permite controlar el pH dentro del sistema, un transmisor y un reactor donde se introduce el fango con la muestra; este reactor cuenta con una entrada mediante un difusor y un motor de agitación y hélice para la correcta agitación del sistema de reacción. Tanto la operación como el control de este equipo se llevan a cabo a través del ordenador (ver figura 4.9).

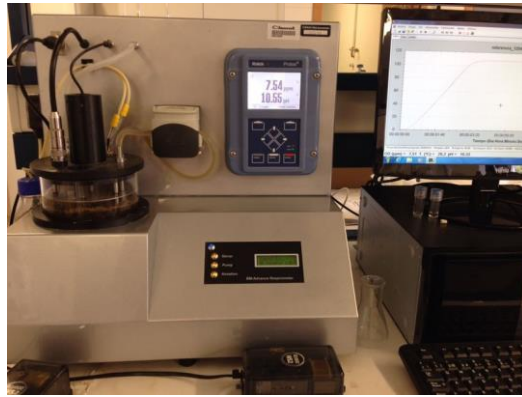


Figura 4. 9. Respirómetro BM-Advance de SURCIS S.L.

El tipo de ensayo que se utiliza para medir el fraccionamiento de la DQO biodegradable es en modo dinámico tipo R, este tipo de ensayo permite obtener una medida continuada de la tasa de respiración. En el ensayo de modo dinámico, se parte de un nivel de oxígeno de referencia, para, a continuación, añadir una determinada cantidad de muestra a analizar. El programa genera un respirograma (ver figura 4.10) formado por una medida continuada de valores de R_s que es la tasa de respiración correspondiente a la oxidación del sustrato (exógena) medida en $\text{mg O}_2/\text{L h}$. En este tipo de ensayo podemos obtener las siguientes medidas de manera automática:

- Tasa de respiración dinámica (R_s ($\text{mg O}_2/\text{L h}$))
- Oxígeno consumido acumulado en la oxidación del sustrato (DBOst). (OC ($\text{mg O}_2/\text{L}$))
- DQO rápidamente biodegradable (DQO_b ($\text{mg O}_2/\text{L}$))
- Tasa de utilización de la DQO biodegradable (U ($\text{mg DQO}/\text{L h}$))
- Tasa específica de utilización de la DQO biodegradable (q ($\text{mg DQO}/\text{mg SS d}$))

Fraccionamiento de la DQO

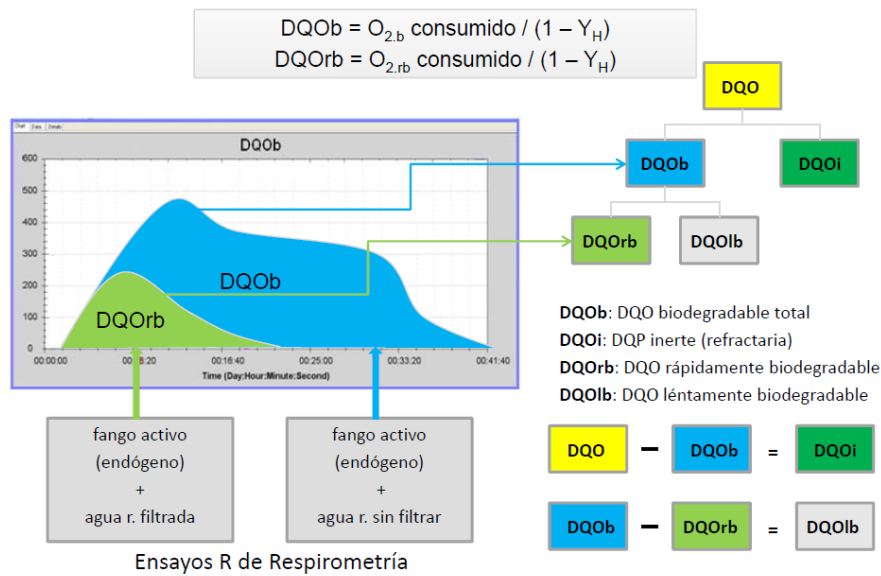


Figura 4. 10. Diagrama del fraccionamiento de la DQO.

Procedimiento para la medición del fraccionamiento de la DQO.

La determinación del fraccionamiento de la DQO comienza midiendo, en primer lugar, la DQO del agua bruta residual, para esto se mide la DQO del agua filtrada (DQOf) y sin filtrar. Posteriormente se continúa con los ensayos de respirometría.

El fango utilizado para los ensayos del fraccionamiento de la DQO proviene de la Estación Depuradora de Aguas Residuales de Almería-Este (El Toyo). Antes de iniciar los ensayos, el fango debe estar en fase endógena, por lo que un día antes del ensayo se recoge el fango de la balsa de aireación y se le añade N-alil-tiourea (Aldrich) en una proporción de 2-3 mg por cada gramo de SSV, con la finalidad de inhibir el proceso de nitrificación, y se mantienen en aireación constante. A continuación se realiza la caracterización del fango para conocer los siguientes parámetros: pH, COT, DQO, SST y SSV. En todos los casos los fangos son usados directamente de la EDAR sin ser previamente adaptados a las muestras que se van a estudiar. Es necesario tener en cuenta el valor de la tasa de crecimiento de la biomasa heterótrofa Y_H (mg DQO celular/mg DQO), que será de 0,64 para unos fangos domésticos convencionales.

Se realizan dos ensayos de respirometría, uno con el agua residual filtrada y otro sin filtrar. El primer paso consiste en verter 970 mL del fango activo dentro del reactor,

activar la agitación, aireación y recirculación, esperar durante unos 15-20 min hasta que las condiciones de oxígeno disuelto y temperatura sean constantes, en este momento se programa el ensayo en el ordenador (dinámico tipo R). El ensayo comienza en el momento que se añaden al vaso de reacción 30 mL de la muestra a analizar; la cantidad de muestra para estos ensayos normalmente debe ser mayor a 30 mL pero debido a la elevada carga orgánica del agua residual de la planta de Cítricos del Andarax se optó por esta cantidad. Después de añadir la muestra se observa un aumento de la tasa de respiración R_s hasta alcanzar R_{smax} , para descender a continuación hasta volver al valor inicial de 0 mg/L h (la forma de los respirogramas puede variar en función de la muestra).

El programa del respirómetro calcula la DQOb a través del oxígeno consumido y el valor de Y_H según se muestra en la figura 4.10. A partir del ensayo con el agua bruta sin filtrar se obtiene el valor de DQOb y el ensayo con el agua residual filtrada da el valor de DQOrb. Por diferencia entre ambas se obtiene el valor de la DQOlb. Por otro lado, la diferencia entre la DQO total y la DQOb es la DQOi. A través de la DQOf, obtenida anteriormente por medida directa con el kit comercial (apartado 4.3.7), se puede calcular la DQO particulada (DQOip) por la diferencia entre DQOf y la DQO total. Por último, la diferencia entre el valor de la DQOi y la DQOip es la DQOis [Prieto-Rodríguez L. y cols., 2013].

4.5 Otros procedimientos experimentales.

4.5.1 Efecto de la adición de un aceptor de electrones (H_2O_2).

Una de las limitaciones en la eficiencia de la degradación de los contaminantes con TiO_2 como catalizador es la recombinación del par electrón/hueco, ya que este paso provoca que los fotones incidentes no se aprovechen para generar especies radicalarias lo que limita el rendimiento cuántico del proceso. Una estrategia para disminuir la recombinación del par electrón/hueco es añadir un aceptor de electrones en la reacción. La adición de otra especie oxidante puede tener diversos efectos, entre ellos un aumento en la captura de los electrones para evitar recombinación con los huecos, la generación de más especies radicalarias, y un aumento en la velocidad de degradación los compuestos intermediarios.

El peróxido de hidrógeno favorece la eficiencia de la reacción cuando éste reacciona con un electrón de la banda de conducción generando radicales hidroxilo para la fotomineralización del compuesto orgánico (reacción 4.16 y 4.17) [Blanco J. y cols., 2003].



Procedimiento.

Este estudio se llevó a cabo a escala piloto en el reactor tipo CPC utilizando agua del efluente real de una EDAR municipal. Sobre esta matriz también se adicionaron 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cada uno de los plaguicidas seleccionados: TBZ, ACP e IMZ. La mezcla fue homogenizada mediante recirculación en el sistema y en oscuridad. El H_2O_2 fue dosificado, es decir se añadía H_2O_2 hasta que éste se agotaba y se añadía de nuevo hasta la concentración inicial deseada. Diferentes concentraciones de 100, 200 y 500 mg L^{-1} de H_2O_2 fueron evaluadas, trabajando a pH natural. Durante los ensayos se midieron las concentraciones de H_2O_2 , de los contaminantes, la temperatura, pH y COD. Se tomó muestra cada 15 min., durante la primera hora de ensayo, y después cada 30 min. hasta completar cuatro horas.

4.5.2 Especies reactivas.

Como se sabe, el mecanismo de reacción del TiO_2 puede generar varias especies reactivas, entre ellas los huecos de la banda de valencia (h_{vb}^+), los electrones de la banda de conducción (e_{cb}^-), radicales hidroxilo ($\bullet OH$), iones superóxido ($O_2^{\bullet -}$), radicales hidroperóxido ($HO\bullet_2$). Estas especies reactivas por medio de diversas reacciones de óxido-reducción mineralizan los compuestos a CO_2 y H_2O . Existen diferentes estudios llevados a cabo para determinar las especies reactivas involucradas en la degradación de ciertos contaminantes [Yang H. y cols., 2014].

En este trabajo se han estudiado las especies reactivas y la contribución de la fotólisis a la degradación fotocatalítica de los plaguicidas ACP, IMZ y TBZ. El efecto de las especies reactivas se ha determinado mediante el uso de diferentes secuestradores

radicalarios a escala de laboratorio y utilizando el simulador solar descrito en el apartado 4.5.1. El tratamiento fotocatalítico se llevó a cabo en un vaso de vidrio PYREX (apartado 4.5.1) con 1 L de agua desionizada, 690 esferas de vidrio con TiO₂ inmovilizado y una concentración inicial de 100 µg L⁻¹ para cada plaguicida individual y para cada uno de ellos en la mezcla.

La contribución de los radicales •OH se determinó en presencia de una disolución de 601 mg L⁻¹ (0,01 mol L⁻¹) de 2-propanol ($k_{\bullet\text{OH}} = 1,20 \times 10^{14} \text{ mg L}^{-1}\text{s}^{-1}$), ya que el 2-propanol actúa como secuestrador de radicales •OH [Zhao C. y cols., 2013]. La disolución se mantuvo en agitación y después de 15 min., se encendió el simulador solar y se muestreó durante 240 min.

La participación del h_{vb}^+ en la degradación de los contaminantes se evaluó añadiendo a la disolución 16,5 mg L⁻¹ ($2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) de yoduro de potasio. Los iones potasio son adsorbidos fácilmente en la superficie del TiO₂ y oxidados a I₂ por acción del h_{vb}^+ ($k_{\text{hvb}} = 1,99 \times 10^{15} \text{ mg L}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (reacciones 4.18-4.20) [Palominos R. y cols., 2008]:



Pero también el I⁻ puede ser oxidado por acción de los •OH ($k_{\bullet\text{OH}} = 1,28 \times 10^{15} \text{ mg L}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [Taghipour F. y cols., 2002], por lo que fue necesario añadir 601 mg L⁻¹ de 2-propanol para atrapar dichos radicales.

El efecto de la presencia de los radicales O₂•⁻ se realizó añadiendo 6,64 mg L⁻¹ ($2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) de Tirón (sal ácida disódica 4,5-Dihidroxi-1,3-bencenodisulfónico), éste reacciona con los radicales superóxido a una constante cinética de $1,57 \times 10^{14} \text{ mg L}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Debido a que el Tirón puede ser oxidado por los radicales •OH ($k_{\bullet\text{OH}} = 3,14 \times 10^{14} \text{ mg L}^{-1} \text{ s}^{-1}$) se añadió nuevamente 601 mg L⁻¹ de 2-isopropanol.

La contribución de la fotólisis en la degradación de los plaguicidas se estudió para cada compuesto por separado y en la mezcla en ausencia de catalizador.

Esta estrategia de medida del efecto de las especies oxidantes de forma individual sobre la degradación de los plaguicidas se resume en la tabla 4.9.

Tabla 4.9. Estrategia para la determinación y evaluación del efecto de la presencia de diferentes especies reactivas.		
Especie reactiva	Secuestrador añadido	Evaluación
•OH	2-propanol (601 mg L ⁻¹)	La degradación puede involucrar las siguientes especies reactivas: e ⁻ , O ₂ ⁻ /HO ₂ ⁻ , H ₂ O ₂ , h ⁺ .
h⁺ y •OH	KI (16,6 mg L ⁻¹) y 2-propanol (601 mg L ⁻¹)	La degradación puede involucrar las siguientes especies reactivas: e ⁻ , O ₂ ⁻ /HO ₂ ⁻ , H ₂ O ₂ .
O₂⁻ y •OH	Tiron (6,64 mg L ⁻¹) y 2-propanol (601 mg L ⁻¹)	La degradación puede involucrar las siguientes especies reactivas: e ⁻ , H ₂ O ₂ , h ⁺ .

4.6 Foto-reactores. Descripción y procedimiento experimental.

4.6.1 Foto-reactores a escala de laboratorio.

Para evaluar la actividad fotocatalítica del TiO₂ inmovilizado sintetizado se realizaron experimentos a escala de laboratorio. Para este estudio se utilizó como contaminante modelo ácido dicloroacético a una concentración de 10 mg L⁻¹. Este compuesto se mide por cromatografía iónica y, al oxidarse, libera al medio cloruros lo que permite seguir su cinética de degradación con mayor fiabilidad [Ivanova I. y cols., 2013]. Para la realización de estos experimentos se utilizaron dos tipos de reactores; el primer reactor fue un vaso de precipitado de vidrio PYREX, las esferas se colocaron sobre una malla para evitar que se movieran ya que por debajo de la malla se colocó un agitador y se mantuvo en agitación continua (Fig. 4.11 a.). El segundo reactor fue un tubo de vidrio DURAN[®] (Schott) similar al que se utiliza en la planta piloto solar CPC. Este tubo fue empacado con las esferas de vidrio recubiertas de TiO₂. Las dimensiones del tubo eran de 0,215 m de largo, con diámetro interno de 28,45 mm y fue conectado a una bomba centrífuga a través de tubos de silicona, el flujo de la bomba fue de 6 L min⁻¹ (Fig. 4.11 b.).

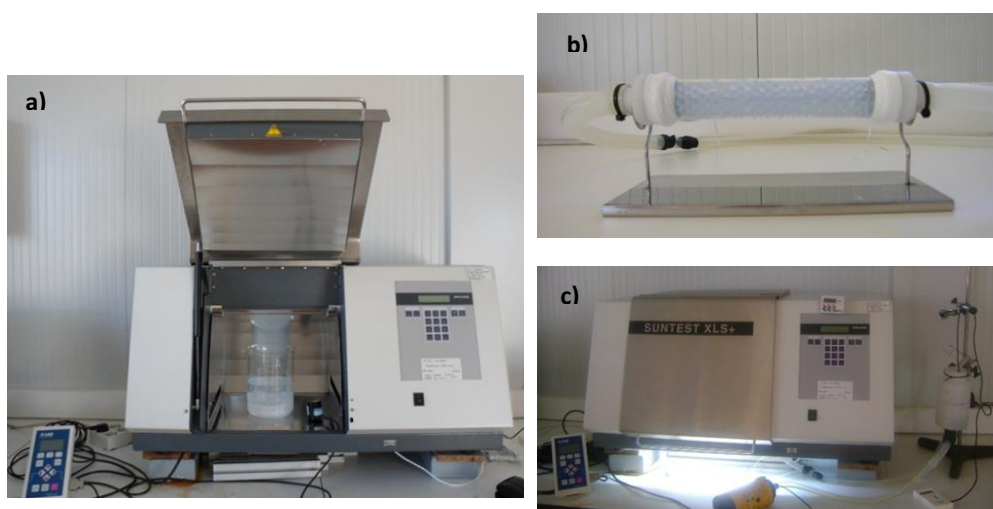


Figura 4. 11. a) Reactor de vaso de vidrio PYREX, b) reactor tubular de vidrio DURAN®, c) simulador Solar, Suntest, XLS + Heraeus.

La fuente de radiación fue de luz artificial, usando un simulador solar (Suntest, XLS + Heraeus, Alemania) equipado con una lámpara de arco de xenón de 2,2 kW de potencia nominal y un filtro especial de vidrio (Daylight) que corta la irradiación UV en 290 nm, simulando la radiación solar de un día normal soleado (Fig. 4.3 c.). La radiación de la lámpara se midió utilizando un piranómetro (SOLAR LIGHT PM A2100) que recoge la radiación UV solar incidente y expresa los datos en términos de $W m^{-2}$.

Procedimiento.

Los experimentos para evaluar la actividad fotocatalítica del TiO_2 inmovilizado a escala de laboratorio se realizaron en 1 L de agua desionizada. La disolución de $10 mg L^{-1}$ de ácido dicloroacético se dispuso dentro del reactor en oscuridad con agitación o recirculación dependiendo del momento de la reacción. En primer lugar se realizaron pruebas de adsorción y estabilidad del ácido dicloroacético durante 8 horas en oscuridad. Durante los ensayos fotocatalíticos en el simulador solar, se midieron las variables pH (apartado 4.3.9), temperatura y COD (apartado 4.3.6). Los Cl^- y la concentración del ácido dicloroacético se siguieron por medio de cromatografía iónica (metodología descrita en el apartado 4.3.5).

4.6.2 Reactores solares a escala planta piloto: Sistemas Captadores Cilindro Parabólicos Compuestos (CPC).

Los experimentos fotocatalíticos a escala planta piloto se llevaron a cabo en reactores solares tipo CPC. Los CPC son captadores estáticos con una superficie reflectante que sigue una involuta alrededor de un reactor tubular cilíndrico [Blanco J. y cols., 2000]. El foto-reactor solar utilizado en los experimentos llevados a cabo en este trabajo está montado en una plataforma de aluminio con una inclinación de 37° (latitud local), y se compone de un tanque de base cónica con capacidad de 60 L de volumen, una bomba centrífuga, tubería de interconexión y 16 tubos de vidrio borosilicatado DURAN[®] (28,45 mm de diámetro interno) que descansan sobre el reflector de aluminio anodizado electrolítico con forma de CPC (ver figura 1.12).



Figura 4. 12. a) Planta piloto solar CPC 16 tubos, b) Tanque de homogeneización y tubería de interconexión, c) Tubos empacados con TiO_2 inmovilizado en esferas de vidrio, d) Piranómetro KIPP&ZONEN modelo CUV 3.

Este reactor CPC está diseñado para cambiar el retorno del flujo, por lo que es posible adaptar la planta para trabajar con menos tubos así como con un volumen menor (figura 4.12 b.). Las características del reactor CPC se resumen en la tabla 4.10.

Tabla 4.10. Características del reactor solar tipo CPC para fotocátalisis con TiO ₂ inmovilizado en esferas de vidrio.	
Número total de tubos usados	2
Longitud Irradiada de un tubo	1401 mm
Diámetro interior de un tubo	28,45 mm
Área total irradiada de un tubo	0,125m ²
Volumen total del reactor	8 L
Volumen irradiado de un tubo empacado con TiO ₂ inmovilizado en esferas de vidrio.	0,400 L
Caudal con dos tubos empacados con TiO ₂ inmovilizado en esferas de vidrio.	2,5 L min ⁻¹
Cantidad de esferas con TiO ₂ inmovilizado por tubo.	~ 4600 unidades

La planta piloto solar está equipada con un piranómetro KIPP&ZONEN modelo CUV 3 con la misma inclinación del reactor (Fig. 4.12 d.). El piranómetro recoge la irradiancia ultravioleta global (UV_G) solar incidente en el intervalo (300-400 nm) y expresa los datos en términos de W m⁻². Una vez que se conoce la UV_G, el total de la energía recibida en la superficie por unidad de volumen de agua en el interior del reactor durante el intervalo de tiempo (Δt) se calcula aplicando la siguiente ecuación [Fernández P. y cols., 2005]:

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \cdot UV_{G,n} \frac{A_i}{V_T}; \quad \Delta t_n = t_n - t_{n-1} \quad (4.21)$$

Donde Δt_n es el tiempo que corresponde a la muestra n, V_T es el volumen total del reactor (8 L), A_i corresponde a la superficie de área iluminada (0.25 m²) y UV_{G,n} el promedio de la radiación global ultravioleta medida durante el periodo Δt. Este cálculo permite la comparación de los experimentos realizados en diferentes días o la comparación con otros experimentos.

Procedimiento experimental para los ensayos en reactor CPC.

En la primera serie de ensayos se evaluó la degradación del ACT en diferentes matrices de agua (ver tabla 4.11) a una concentración inicial de $100 \mu\text{g L}^{-1}$. Dicho contaminante fue seleccionado para este estudio por su elevada solubilidad en agua y porque no sufre fotólisis [Yang L. y cols., 2009; Plantard G. y cols., 2011]. Los ensayos realizados se resumen a continuación:

- a. Pruebas de adsorción del ACT sobre el TiO_2 inmovilizado en las esferas de vidrio.
- b. Degradación fotocatalítica del ACT con TiO_2 inmovilizado en esferas de vidrio en agua desionizada.
- c. Degradación fotocatalítica del ACT en agua sintética moderadamente dura [Clesceri L.S. y cols., 1998].
- d. Degradación fotocatalítica del ACT en efluente simulado de EDAR municipal [Zhang R. y cols., 2007].
- e. Degradación fotocatalítica del ACT en efluente real secundario de EDAR municipal.

Para ello el agua conteniendo la cantidad inicial deseada de ACT era introducida en el tanque de recirculación y homogeneizada en todo el sistema mediante agitación durante 30 minutos en oscuridad. Tras destapar el reactor CPC, se iniciaba la reacción fotocatalítica. En el caso de las pruebas de adsorción el colector se mantuvo cubierto y se siguió la prueba durante 240 min. El muestreo del tratamiento fotocatalítico se llevó a cabo cada 15 min durante la primera hora y después cada 30 min hasta que se observaba que el compuesto era degradado o bien hasta que se observaba una asíntota en la degradación. A cada muestra se le midió el pH, la temperatura, la concentración de contaminante por medio de UPLC y el COD.

Tabla 4.11. Matrices acuosas para evaluar la actividad fotocatalítica del TiO₂ inmovilizado en esferas de vidrio. Parámetros iniciales.

Tipo de agua	COD (mgL ⁻¹)	pH	Conductividad (μS cm ⁻¹)	Especies iónicas (mg L ⁻¹)							
				Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	PO ₄ ³⁻	Cl ⁻	SO ₄ ⁼
Agua destilada	0,5	6,2	26,2	-	-	-	-	-	-	0,71	-
Agua fresca sintética moderadamente dura	3,4	7,6	244	1,07	6,75	5,37	1,35	-	-	1,07	37,9
Efluente simulado de EDAR municipal	12,8	7,8	301	14,18	6,9	5,45	3,26	2,86	1,36	0,98	44,06
Efluente secundario real EDAR municipal	21,1	8,4	2670	533	2631	117	26,73	58,10	-	458	119

Una vez realizada la serie de ensayos antes mencionada se realizaron estudios de estabilidad mecánica y de reutilización del TiO₂ inmovilizado en esferas de virio. Para este estudio el TiO₂ inmovilizado fue sometido a cinco ciclos de reacción utilizando nuevamente el ACT como compuesto modelo a una concentración de 100 μg L⁻¹, en una matriz de agua procedente de un efluente secundario real de EDAR municipal.

En una segunda serie de ensayos, se estudió la degradación mediante fotocátalisis solar con TiO₂ inmovilizado, de una mezcla de 100 μg L⁻¹ de cada uno de los plaguicidas seleccionados para este estudio debido a su mayor presencia en el efluente residual de la planta de Cítricos del Andarax (ver apartado 4.3.4): TBZ, ACP y IMZ, y utilizando las mismas matrices de agua (Tabla 4.11.).

4.7 Tratamiento biológico.

En el presente trabajo, el tratamiento biológico aerobio aplicado al agua residual de la planta de Cítricos del Andarax fue un sistema de reactor de lecho fijo (RLF) o biopelícula. Los biorreactores de lecho fijo o de biopelícula como se mencionó en el apartado 1.4.1, se basan en el crecimiento de una capa bacteriana en la superficie de un soporte (normalmente material plástico de elevada superficie específica), de manera que la capa microbiana transforma la carga orgánica biodegradable de las aguas residuales en

biomasa y subproductos. En este tipo de reactores biológicos, el crecimiento de la biopelícula en el soporte hace que las capas más internas entren en anoxia haciendo que se desprenda parte de la misma de forma automática. A su vez, esta biomasa desprendida, sirve como alimento a los fangos activos adheridos a los soportes, y se recirculan al reactor o se depositan en su fondo (ver figura 4.13.).



Figura 4. 13. Reactor biológico de lecho fijo.

4.7.1 Reactor biológico de lecho fijo (RLF).

El diagrama isométrico del sistema RLF se observa en la figura 4.14 y está compuesto por:

- Tanque de acondicionamiento de 200 L de volumen total fabricado en polipropileno y de fondo cónico.
- Tanque de recirculación de 20 L de volumen total fabricado en polipropileno y de fondo cónico. RFL formado por tres módulos en serie de 20 L de volumen cada uno. Cada reactor está fabricado en metacrilato transparente.
- Tanque final de decantación de 40 L de volumen total fabricado en polipropileno y de fondo cónico.

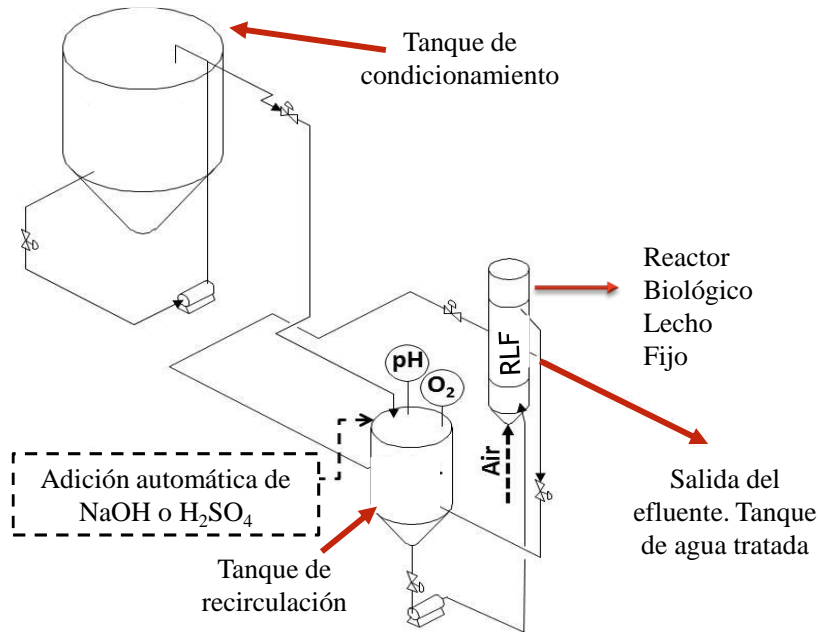


Figura 4. 14. Diagrama del sistema biológico basado en RLF instalado en la PSA.

El biorreactor puede operar en discontinuo o continuo. La operación en continuo se lleva a cabo mediante una bomba peristáltica WATSON-MARLOW (WM) de doble cabezal que inyecta agua residual y retira agua tratada del sistema a caudales idénticos. La calibración de la bomba WM de doble cabezal se muestra en las figuras 4.15 a) y b), que corresponden a diferentes rangos de caudal.

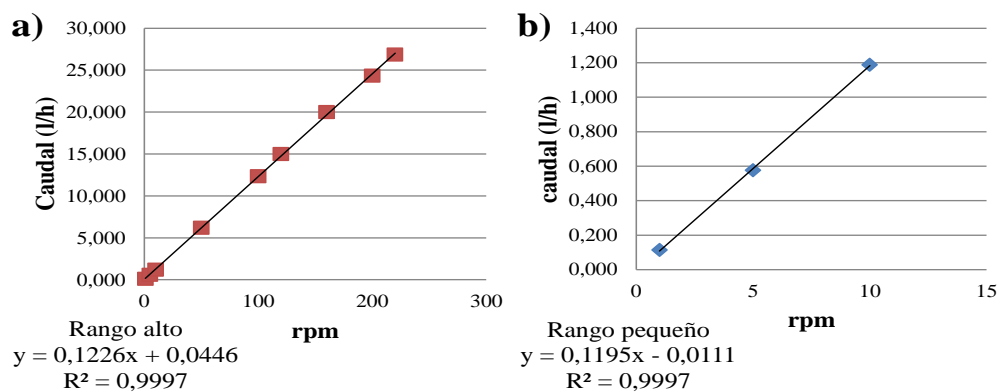


Figura 4. 15. Calibración del caudal que proporciona la bomba peristáltica WM en función de las revoluciones por minuto aplicadas.

La medida y control del pH y el oxígeno disuelto (OD) se llevan a cabo en el tanque de recirculación mediante la inserción de dos sondas CRISON (pH 5331 y OD 6050) y la programación de relés (ON-OFF) que actúa sobre las bombas peristálticas correspondientes (WELCO) para la adición de NaOH o H₂SO₄ según sea necesario a través de un controlador MULTIMETER M44 CRISON.

El suministro de aire al biorreactor se lleva a cabo mediante un mini-compresor PICOLINO VTE (GIÑO-ROTAMIK, caudal de 3,5 a 12 m³ h⁻¹) a través de varios difusores de porcelana situados en el fondo del RLF. Durante todos los ensayos se mantuvo el oxígeno disuelto en valores siempre superiores a 2 mg L⁻¹.

Puesta en marcha y operación

La fase de acondicionamiento del RLF utilizado en este trabajo sigue una serie de etapas encaminadas a garantizar la óptima actividad de la biomasa fijada sobre los soportes:

1. La primera etapa consistió en llenar el RLF en un 90 % de su volumen total con soportes K1 (Fig. 4.13) (AnoxKaldnes) (Diámetro: 9,1 mm; Área superficial para el crecimiento de biopelícula: aprox. 500 m² m⁻³; Densidad 0,95 kg dm⁻³).
2. Posteriormente, el RLF fue inoculado con fangos activos procedentes de la planta depuradora de “El Toyo” (Almería). El RLF se rellenó con 30 L del licor mezcla colectado de la EDAR. Se inició el flujo de bombeo hacia el reactor biológico a 2-2,5 L h⁻¹. La recirculación de los fangos se mantuvo durante 4 días hasta que la biomasa quedó inmovilizada completamente, lo cual se confirmó al medir los sólidos totales suspendidos igual a 0-0,2 g L⁻¹. El pH y el oxígeno disuelto dentro del reactor biológico fueron monitoreados constantemente. En el caso del pH, como se mencionó en el apartado 4.7.1, se regulaba automáticamente por medio de bombas dosificadoras que cuando registraban un pH fuera del rango establecido (6,8-7,3) adicionaban ácido sulfúrico 0,1 N o bien NaOH 0,1 N. Con respecto al oxígeno disuelto éste se mantuvo a no menos de 2 mg L⁻¹.

4.7.2 Acondicionamiento del RLF.

El acondicionamiento del reactor biológico RLF se inició con el modo de operación en modo discontinuo. El primer paso fue lavar los fangos activos para quitar los restos del agua residual tratada anteriormente. Este paso se realizó alimentándolo con influente simulado de EDAR, su composición se muestra en la tabla 4.12. [Clesceri L. S. y cols., 1998].

Tabla 4.12. Composición del influente simulado EDAR.

Reactivos para preparar el influente simulado EDAR		Características físico – químicas del influente simulado EDAR	
Reactivo	[mg L ⁻¹]	Conductividad	305 $\mu\text{S cm}^{-1}$
NaHCO ₃	96	pH	7,75
CaSO ₄ • 2H ₂ O	60	COD	117
MgSO ₄	60	CT	132,50
KCl	4,0	IC	15,05
Peptona	160	NT	50, 64
Extracto de carne	110		
Urea	30		
K ₂ HPO ₄	28		
CaCl ₂ • 2H ₂ O	4,0		

Además con el fin de evitar un posible estrés osmótico y ajustar los nutrientes necesarios, se añadió el medio mineral descrito por Oller y cols. (Tabla 4.13) [Oller I. y cols., 2008]. Cada cambio de agua del reactor biológico se realizaba cuando el COD del efluente del RLF se mantenía constante alrededor de 10 mg L⁻¹. A continuación se inició la etapa de adaptación de los fangos activos al agua residual procedente de la planta de Cítricos del Andarax (Tabla 4.2.). Para ello se mezclaron lotes de dicha agua residual diluida con agua real de entrada de EDAR, aumentando progresivamente la cantidad de agua procedente de Cítricos del Andarax. Primero se inició la alimentación con 100 mg L⁻¹ de COD procedente de Cítricos del Andarax en un volumen total de 22 L.

Tabla 4.13. Complementos nutricionales para el lavado y acondicionamiento del RLF [Oller I.y cols., 2008].

Compuestos	Concentración	Cantidad adicionada
KH ₂ PO ₄	43,8	Cumplir relación: Carbono: Fosforo (100:5)
CaCl ₂	27,5	1 ml L ⁻¹ efluente
MgSO ₄ ·7 H ₂ O	22,5	1 ml L ⁻¹ efluente
FeSO ₄ ·7 H ₂ O	50 se adiciona H ₂ SO ₄ para evitar precipitación de Fe.	Cumplir relación: Carbono: Hierro (100:2)
NaHCO ₃	48	2 ml L ⁻¹ efluente
NH ₄ Cl	38,5	Cumplir relación: Carbono: Nitrógeno (100:20)

4.7.3 Operación del RLF en modo discontinuo.

Al finalizar el periodo de adaptación de la biomasa al agua residual procedente de Cítricos del Andarax, se inició el modo de operación por lotes (discontinuo) del RLF. Una vez que se alcanzó un valor mínimo de COD estable a la salida del biorreactor, se pudo determinar la capacidad máxima de tratamiento del mismo así como el tiempo de residencia hidráulico (ec. 4.22).

$$Velocidad\ de\ consumo = \frac{(COT_{inicial} - COT_{final})}{tiempo\ (h)} \quad 4.22$$

La operación en discontinuo del RLF se mantuvo hasta observar un comportamiento estable o continuado de los procesos de nitrificación, degradación del COD, y degradación y/o adsorción de los microcontaminantes en el sistema.

4.7.4 Operación del RLF en modo continuo.

La operación del RLF en modo continuo se llevó a cabo una vez alcanzado el estado estacionario en el sistema y manteniendo el caudal de alimentación siempre igual al caudal de salida usando una bomba peristáltica de doble cabezal (descrita en el apartado 4.7.1). A partir de la capacidad máxima de tratamiento encontrada durante la fase de

operación en discontinuo, se determina el flujo inicial (ecuación 4.23) de alimentación en modo continuo.

$$Flujo = \frac{\text{Volumen total de RFL (L)}}{\text{tiempo de consumo de la materia orgánica (h)}} \quad 4.23$$

El bombeo del agua residual de la planta de Cítricos del Andarax para operar de forma continua, se realizó desde el tanque de alimentación. El flujo de alimentación y de salida era incrementado una vez sustituido al menos el doble del volumen total del sistema, siempre y cuando los parámetros a controlar: COD, TC, IC, TN, iones, pH, permanecían estables, logrando mantener e incrementar la capacidad de tratamiento del sistema (eliminación de COD y de TN, respectivamente).

Una vez alcanzada la capacidad máxima de tratamiento del RLF en modo de operación continuo, el efluente del RLF se recolectó y se trató por medio de fotocátalisis solar usando TiO_2 inmovilizado (ver apartado 4.6.2). Las muestras obtenidas fueron recogidas, caracterizadas y medidas por LC-MS. El tratamiento de estas muestras se describe en el apartado 4.3.4.

Por otro lado, con el fin de seguir la degradación de los compuestos encontrados en mayor cantidad en el agua residual de la planta de Cítricos del Andarax (ACP, IMZ y TBZ) por medio del RLF en ambas fases del tratamiento (oxidación biológica y tratamiento terciario con TiO_2 inmovilizado), se procedió a contaminar el agua residual de la planta de Cítricos del Andarax con $100 \mu\text{gL}^{-1}$ de cada plaguicida encontrados en mayor concentración (ACP, IMZ y TBZ). Esta agua se utilizó para alimentar el RLF y tras alcanzar el valor mínimo más estable de COD a la salida del reactor, se recolectó dicho efluente y se llevó al tratamiento terciario por medio de fotocátalisis solar usando TiO_2 inmovilizado (ver apartado 4.5.2). Los plaguicidas ACP y TBZ se siguieron por UPLC, mientras que el IMZ se siguió por LC-MS (ver apartado 4.3.4) debido a su relativo bajo límite de detección en UPLC.

4.8 Desinfección fotocatalítica.

Con objeto de determinar la capacidad de desinfección del TiO₂ inmovilizado en esferas de vidrio en foto-reactor CPC a escala de planta piloto para su posible aplicación en aguas residuales, se llevó a cabo un estudio de inactivación fotocatalítica con *Escherichia coli* como modelo de microorganismo bacteriano.

4.8.1 *Escherichia coli*.

E. coli es una bacteria Gram-negativa, y uno de los microorganismos predominante de la microbiota normal aerobia y anaerobia facultativa del tracto intestinal de mamíferos [Garrity G. M y cols., 2004]. Este microorganismo se seleccionó como objeto de estudio en este trabajo experimental ya que es un modelo de contaminación fecal (indicador fecal) ampliamente extendido y utilizado en las normativas que rigen la reutilización de aguas residuales.

4.8.2 Preparación de suspensión bacteriana.

La inactivación de la cepa *E. coli* K12 con el número de referencia CECT-4624 se evaluó en los ensayos fotocatalíticos a una concentración inicial de 10⁶ Unidades Formadoras de Colonias por mililitro (UFC mL⁻¹). El procedimiento estándar para la preparación de una suspensión bacteriana es el siguiente: a partir de un cultivo conservado en preparaciones comerciales a -20°C se prepara semanalmente una placa conteniendo agar Luria Bertani (LB) (Miller's LB Broth, Sigma-Aldrich, USA), a continuación se incuba a 37°C durante 24 h y se conserva a 4°C. De esta placa se recoge una colonia con un asa de siembra estéril, y se siembra en 14 mL de caldo nutritivo LB. Esta suspensión se incuba en una cámara de agitación oscilatoria (Heidolph Unimax 1010) a una temperatura de 37°C con agitación constante (350 rpm) bajo condiciones aeróbicas. Transcurridas 18 horas se obtiene una suspensión de bacterias en fase estacionaria, con una concentración de 10⁹ UFC mL⁻¹. A continuación, la suspensión de *E. coli* se centrifuga a 3000 rpm durante 10 minutos. Descartando el sobrenadante, el pellet bacteriano obtenido se re-suspende con

solución salina ((Phosphate Buffer Saline (PBS)) y se diluye adecuadamente en el reactor para obtener una concentración inicial bacteriana aproximada de 10^6 UFC mL⁻¹.

Todo el material utilizado para llevar a cabo los ensayos de desinfección fotocatalítica es esterilizado en autoclave (Presoclave modelo II 75, Selecta) a 121°C durante 15 min. La preparación de la suspensión bacteriana así como el análisis de las muestras experimentales se realizan en una campana de bioseguridad Tipo II (TELSTAR BIO II-A).

4.8.3 Procedimiento de cuantificación microbiológico.

La inactivación bacteriana durante el tratamiento fotocatalítico se determina mediante la técnica de recuento en placa. Se trata de una de las técnicas más utilizadas para la cuantificación de poblaciones microbianas. Para ello se realizan diluciones seriadas (1:10) de la muestra en PBS y se dispensan 3 gotas de 20 µL de cada dilución en una placa previamente dividida en cuatro secciones. El medio de cultivo utilizado para el recuento de *E. coli* fue agar LB (Sigma-Aldrich). Las placas preparadas se incubaron a 37°C durante 24 h. Tras el periodo de incubación, las colonias formadas se cuentan y se calcula la concentración bacteriana de cada muestra experimental. Todos los datos experimentales obtenidos se analizaron usando la herramienta del análisis de varianza de una variable ANOVA, $P < 0,05$, confianza $> 95\%$ (Origin v7.0300, OriginLab Corp., Northampton, USA). Este análisis determina un nivel de confianza en los resultados superior al 95% para la concentración bacteriana (UFC mL⁻¹) y error experimental.

4.8.4 Experimentos de desinfección en foto-reactor solar tipo CPC.

Todos los experimentos de desinfección de agua se llevaron a cabo por triplicado en días consecutivos y completamente soleados y por tanto, con irradiancias similares en todos los resultados experimentales. Los resultados de inactivación en este trabajo experimental se muestran como la media de las réplicas experimentales ya que los resultados fueron

altamente reproducibles en todos los casos, obteniendo errores experimentales inferiores al 5%.

En este caso, el volumen total de agua desionizada utilizado fue de 5 L con un flujo de $0,6 \text{ L min}^{-1}$. El primer paso fue limpiar el reactor CPC con el fin de evitar cualquier contaminación externa por microorganismos. Las esferas de vidrio con TiO_2 inmovilizado fueron esterilizadas y, posteriormente, se rellenó el reactor con estas esferas (~ 4600 unidades/tubo). A continuación, el reactor se llena con el agua a tratar, se añade la suspensión bacteriana y se mantiene en oscuridad durante 10 minutos para permitir una correcta homogenización del sistema. Una vez homogenizado y en oscuridad, se toma la primera muestra (t_0) para determinar la concentración inicial de microorganismo, tras lo cual el reactor se destapa y se expone a la radiación solar durante 5 h en días completamente soleados. A lo largo del experimento solar se toman muestras de manera frecuente (variando en función del tipo de tratamiento) y se analizan siguiendo el protocolo descrito en el apartado 4.7.2 con el objeto de determinar la cinética de inactivación microbiana. La muestra inicial se mantuvo en el laboratorio durante el tiempo de tratamiento (5 horas), transcurrido este tiempo se volvió a analizar como control interno para conocer la viabilidad bacteriana en ausencia de los factores que afectan al tratamiento en el fotoreactor. Esta muestra se procesa y evalúa de la misma forma que el resto de las muestras y, transcurrido el tiempo de incubación, la concentración debe ser similar a la muestra inicial. En caso contrario, indicaría la pérdida de viabilidad microbiana por la presencia en el agua de algún elemento tóxico o porque el stock del microorganismo no estuviese en perfectas condiciones, y por tanto, la inactivación microbiana obtenida durante el tratamiento solar podría no deberse al tratamiento fotocatalítico y el experimento quedaría invalidado.

A continuación se detallan los diferentes experimentos de desinfección que se llevaron a cabo:

a) Experimentos en oscuridad:

El efecto de las condiciones físico-químicas del agua y otros parámetros como estrés mecánico y efecto de la temperatura sobre el microorganismo durante los tratamientos fotocatalíticos solares debe ser evaluado antes del propio tratamiento. Este tipo de experimento control se lleva a cabo para excluir un efecto negativo sobre la viabilidad microbiana que no sea debido al propio tratamiento solar. Por

ello, se realizaron experimentos en oscuridad con el reactor cubierto durante 300 min, y con las mismas condiciones de operación utilizadas en experimentos solares. Además, de esta forma se ha podido determinar si existe un posible efecto de adsorción de la bacteria en la superficie del catalizador. Las condiciones de los tratamientos utilizados en este trabajo experimental no han generado efectos negativos sobre la viabilidad microbiana en oscuridad.

b) Efecto de la radiación solar:

Para poder realizar una adecuada evaluación de la eficiencia del tratamiento fotocatalítico solar se han de llevar a cabo experimentos realizados únicamente con radiación solar. Estos experimentos permiten determinar el efecto que genera la radiación solar por sí misma sobre la viabilidad de *E. coli* en el sistema evaluado. Para ello, se realiza el mismo procedimiento experimental pero sin la presencia del catalizador.

c) Experimentos de desinfección mediante TiO₂ inmovilizado en esferas de vidrio:

Los experimentos de fotocatálisis con TiO₂ inmovilizado en esferas de vidrio se llevaron a cabo durante 240 min bajo las mismas condiciones de operación descritas anteriormente.

d) Experimentos de desinfección fotocatalítica con TiO₂ en suspensión:

Con el objeto de comparar la eficiencia fotocatalítica del TiO₂ inmovilizado en esferas de vidrio y en suspensión, se llevaron a cabo experimentos de inactivación de *E. coli* utilizando el mismo procedimiento experimental que en los casos anteriores pero sin las esferas de TiO₂ inmovilizado y con el catalizador en suspensión. Se investigaron dos concentraciones de catalizador en suspensión:

i) La concentración de catalizador considerada como óptima para el diámetro del tubo del reactor CPC utilizado, en este caso 200 mg L⁻¹ [Fernández-Ibáñez P., 1999].

ii) La cantidad total estimada de catalizador inmovilizado sobre las esferas de vidrio utilizadas en este trabajo experimental. Esta cantidad se estimó en una concentración de catalizador de 1 g L⁻¹.

e) Descontaminación y desinfección fotocatalítica con TiO₂ inmovilizado en esferas de vidrio:

Diversos estudios han propuesto el empleo de fotocatalisis con TiO₂ para el tratamiento de aguas contaminadas con contaminantes orgánicos y microorganismos patógenos [Subrahmanyam M. y cols., 2008; Karunakaran C. y cols., 2011; Machado Ê. L. y cols., 2007]. En este caso se evaluó la eficiencia fotocatalítica del TiO₂ inmovilizado en esferas de vidrio para la inactivación de *E. coli* y la degradación de una mezcla de plaguicidas: ACP, IMZ y TBZ. Estos ensayos se realizaron tanto con TiO₂ inmovilizado en esferas de vidrio como con TiO₂ en suspensión (200 mg L⁻¹ de TiO₂ P-25 Evonik). En primer lugar se realizó un ensayo en oscuridad para observar un posible efecto negativo de los contaminantes sobre la bacteria. A continuación se realizaron los ensayos correspondientes siguiendo el mismo procedimiento aplicado en experimentos previos.

Referencias

- Banerjee S. and Mazumdar S., Electrospray Ionization Mass Spectrometry: a technique to access the information beyond the molecular weight of the analyte, *International Journal of Analytical Chemistry*, (2012), pp. 40.
- Barret E. P., Joyner L. G., Halenda P. P., The determination of pore volume and area distributions in porous substances. *I.*, *Journal of the American Chemistry Society* 73 (1951), pp. 373-380.
- Blanco J. G., and Malato R. S, *Solar Detoxification* Ed. UNESCO, Paris Francia, ISBN: 42-3-103916-4, (2003), pp. 71.
- Blanco J., Malato S., Fernández P., Vidal A., Morales A., Trincado P., Oliveira J. C., Minero C., Musci M., Casalle C., Brunotte M., Tratzky S., Dischinger N., Funken K-H., Sattler C., Vincent M., Collares-Pereira M., Mendes J. F., Rangel C. M., Compound parabolic concentrator technology development to comercial solar detoxification applications. *Solar Energy*, 67: 4-6 (2000), pp. 317-330.
- Brunauer S., Emmett P. H., Teller E., *Journal American Society, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*, 60 (1938), pp. 309-319.
- Calza P, Baudino S, Aigotti R, Baiocchi C and Pelizzetti E, Ion trap tandem mass spectrometric identification of thiabendazole phototransformation products on titanium dioxide. *Journal Chromatography A*, 984 (2003), pp. 59–66.
- Christian D. G, *Analytical Chemistry*, ISBN 0-471-4562-2, (2003), pp. 625-627.
- Clesceri L. S., Greenberg A. E. and Eaton A. D., *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th Ed. American Public, Health Association, 8–10 (1998).
- Díaz-Cruz M. S, Garcia-Galan M. J., Guerra P., Jelic A., Postigo C., Eljarrat E., Farre M., Alda M. J. L., Petrovic M., Barceló D., Analysis of selected emerging contaminants in sewage sludge. *TrAC- Trends in Analytical Chemistry*, 28: 11 (2009), pp. 1263-1275.
- Durán A., Monteagudo J. M, Carnicer A., Murillo M. R, Photo-Fenton mineralization of synthetic municipal wastewater effluent containing acetaminophen in a pilot plant, *Desalination*, 270 (2011), pp. 124–129.
- Eisenberg G. M., *Colorimetric determination of hydrogen peroxide*, *Industrial & Engineering Chemistry*, 15 (1943), pp. 327-328.
- Eith C., Kolb M., Rumi A., Seubert A., Viehweger H. K., manual impreso para Metrohm Ltda., CH-9101 Herisau, Suíça, 8.792.5013PT – 2006-07.
- Erasmus A., Lennox C. L., Smilanick J. L., Lesara K., Fouriea P. H., Imazalil residue loading and green mould control on citrus fruit as affected by formulation, solution pH

and exposure time in aqueous dip treatments, *Postharvest Biology and Technology*, 77 (2013), pp. 43–49.

Fatta D., Nikolaou A., Achilleos A., Meric S., Analytical methods for tracing pharmaceutical residues in water and wastewater, *Trends in Analytical Chemistry*, 26 (2007).

Fernández P., Blanco J., Sichel C. and Malato S., Water disinfection by solar photocatalysis using compound parabolic collectors, *Catalysis Today*, 101 (2005), pp. 345–352.

Garrity, G. M, Bell, J. A., Lilburn, T. G. “Taxonomic outline of the Prokaryotes”. In *Bergey's Manual of Systematic Bacteriology 2nd Edition*, release 4.0, Springer, DOI 10.1007/bergeysoutline200405, (2004), p. 14

Hamid H. Eskicioglu C., Fate of estrogenic hormones in wastewater and sludge treatment: A review of properties and analytical detection techniques in sludge matrix. *Water research*, 46 (2012), pp. 5813-5833.

Harvey D, *Modern Analytical Chemistry*, ISBN 0–07–237547–7, 2000, pp. 256-258.

http://www.absciex.com/Documents/Downloads/Literature/mass-spectrometry-Metabolite_ID-QTRAP5500-1037610.pdf [14-05-14].

http://ec.europa.eu/food/fs/sfp/ph_ps/pro/eva/existing/list1-12_en.pdf [21-02-2014].

<http://www.elalmeria.es/article/almeria/1836243/gigante/agroalimentario/junto/valle/rio/andarax.html> [16-04-2015].

<http://www.envexp.com>, COD, abril 2014

http://www.epa.gov/opp00001/reregistration/REDS/thiabendazole_red.pdf [21-02-2014].

<http://water.epa.gov>. [09-03-2015]

Ivanova I., Schneidera J., Gutzmann H., Kliemann J. O., Gärtner F., Klassen T., Bahnemann D., Mendivea C. B., Photocatalytic degradation of oxalic and dichloroacetic acid on TiO₂ coated metal substrates, *Catalysis Today*, 209 (2013), pp. 84– 90.

Karunakaran C., Abiramasundari G., Gomathisankar P., Manikandan G., Anandi, Preparation and characterization of ZnO–TiO₂ nanocomposite for photocatalytic disinfection of bacteria and detoxification of cyanide under visible light, *Materials Research Bulletin*, 46:10 (2011), pp. 1586–1592.

Ladavos A. K., Katsoulidi A. P., Iosifidis K. S., Pinnavaia T. J., Pomonis P.J. the bet equation, the inflection point of N₂ adsorption isotherms and the estimation of specific surface area of porous solid, *Microporous and Mesoporous Materials*, 151 (2012), pp. 126-133.

- Law B., Weir S., Ward N. A., Fundamental studies in reversed-phase liquid-solid extractions I: ionic interactions, *Journal of Pharmaceutical & Biomedical Analysis*, 10:2-3. (1992), pp. 167-179.
- Lowell S., Shieds J. E., Thomas M. A., Thommes M., Characterization of porous solid and powders: surface área, pore size and density, Kluwer Academix Publishers, ISBN online: 1-4020-2303-0, 2004, pp. 4-24.
- Machado Ê. L., Kist L. T., Schmidt R., Hoeltz J. M., Dalberto D., Alcayaga, E. L. A., Secondary hospital wastewater detoxification and disinfection by advanced oxidation processes, *Environmental Technology*, 28:10 (2007), pp. 1135-1143.
- Mark L. H., Keith R. S., Haloacetic acids in the aquatic environment. Part I: macrophyte toxicity, *Environmental Pollution*, 130 (2004), pp. 371-383.
- Miranda-García N., Suárez S., Sánchez B., Coronado J. M., Malato S., Maldonado M. I., Photocatalytic degradation of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plant effluents using immobilized TiO₂ in a solar pilot plant, *Applied Catalysis B: Environmental*, 103 (2011), pp. 294–301.
- Oller I., Sánchez P. J. A. y Malato S. R., Depuración de aguas contaminadas con tóxicos persistentes mediante la recombinación de fotocatálisis solar y oxidación biológica, Edit. CIEMAT, ISBN: 978-84-7834-579-3, 2008.
- Orhon D., Çokgör E. U., COD Fractionation in wastewater characterization-the state of the art. *Journal Chemical Technology and Biotechnology*, 68 (1997), pp. 283-293.
- Palominos R., Freer J., Mondaca M. A., Mansilla M. A., Evidence for hole participation during the photocatalytic oxidation of the antibiotic flumequine, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 193 (2008), pp. 139–145.
- Plantard G., Correia F. and Goetz V., Kinetic and efficiency of TiO₂-coated on foam or tissue and TiO₂-suspension in a photocatalytic reactor applied to the degradation of the 2,4-dichlorophenol, *Journal Photochemistry and Photobiology A*, 222 (2011), pp. 111–116.
- Plewa M. J., Simmons J. E., Richardson S. D., Wagner E. D., Mammalian cell cytotoxicity and genotoxicity of the haloacetic acids, a major class of drinking water disinfection by-products, *Environmental and Molecular Mutagenesis*, 51: 8-9 (2010), pp. 871-878.
- Prieto-Rodríguez L. P., Oller I. A., Agüera L. A., Eliminación de microcontaminantes orgánicos persistentes en aguas residuales urbanas mediante combinación de procesos de depuración biológica y oxidación química, Edit. CIEMAT, ISBN: 978-84-7834-719-3, 2013.

Ramalho R. S., Editorial Reverte 1996, Tratamiento de Aguas residuales, ISBN:84-291-7975-5

Serrano G. V, García G. C, Martín G. M. L., Nitrogen adsorption isotherms on carbonaceous materials. Comparison of BET and Langmuir surface areas, *Power Technology*, 116 (2001), pp.103-108.

Settle H. F., *Hand Book instrumental techniques for analytical chemistry*, ISBN: 0-13-177338-0, 1997, pp. 341-342.

Skoog D., West M. D., Holle J. F., Crouch S. R., *Fundamentals of Analytical Chemistry*, ISBN-13: 978-0030355233, Edit. Thomson, Canada, 2004, pp. 731-758.

Smyth W. F., McClean S., Hack C. J., Ramachandran V. N., Doherty B., Joyce C., O'Donnell F., Smyth T. J., O'Kane E. and Brooks P., The characterisation of synthetic and natural-product pharmaceuticals by electrospray ionisation-mass spectrometry (ESI-MS) and liquid chromatography (LC)-ESI-MS, *Trends in Analytical Chemistry*, 25:6 (2006), pp. 572–582.

Smyth W. F., Recent studies on the electrospray ionisation mass spectrometric behaviour of selected nitrogen-containing drug molecules and its application to drug analysis using liquid chromatography–electrospray ionisation mass spectrometry, *Journal of Chromatography B*, 824 (2005), pp. 1–20.

Standard Operating Procedure for the Analysis of Metals in Waters and Wastewaters by ICP Method 200.7 Using the Perkin Elmer Optima 3300 DV and 4300 DV [LG213 Original, April 2004].

Subrahmanyam M., Boule P., Kumari V. D., Kumar D. N., Sancelme M., Rachel A. Pumice stone supported titanium dioxide for removal of pathogen in drinking water and recalcitrant in wastewater, *Solar Energy*, 82 (2008), pp. 1099–1106.

Taghipour F. and Evans G. J., Modeling of iodine radiation chemistry in the presence of organic compounds, *Radiation Physics and Chemistry*, 64 (2002), pp. 203–213.

Wen X., Chao H., Yan Q., Di , Xiaomei C., Junyang X., Determination of neonicotinoid pesticides residues in agricultural samples by solid-phase extraction combined with liquid chromatography–tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1218 (2011), pp. 4426– 4433.

Yang H., Liu H., Hub Z., Liang L., Pang H., Yi B., Consideration on degradation kinetics and mechanism of thiamethoxam by reactive oxidative species (ROSs) during photocatalytic process, *Chemical Engineering Journal*, 245 (2014), pp. 24–33

Yang L., Le Y. and Ray M. B., Photocatalytic oxidation of paracetamol: dominant reactants, intermediates, and reaction mechanisms, *Environmental Science Technology*, 43 (2009), pp. 460–465.

Yang L., *Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*, Online ISBN: 9780470823002 58-77, (2010), pp. 121-144.

Yi W., Jiao J. Z., Hai Y. X. and Xian Z. W. Acetamiprid Residues in male mice and its effects on the liver function, *Journal of Animal and Veterinary Advances*, 11:15 (2012), pp. 2706-2710.

Zhang R., Vigneswaran S., Ngo H. and Nguyen H., A submerged membrane hybrid system coupled with magnetic ion exchange (MIEX) and flocculation in wastewater treatment, *Desalination*, 216 (2007), pp. 325–333.

Zhao C., Pelaez M., Duan X., Deng H., O'Shea K., Kassinos D. F. and Dionysiou D. D., Role of pH on photolytic and photocatalytic degradation of antibiotic oxytetracycline in aqueous solution under visible/solar light: kinetics and mechanism studies, *Applied Catalysis B: Environmental*, 134–135 (2013), pp. 83–92.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Caracterización del TiO₂.

Las condiciones de reacción en el proceso sol-gel afectan las propiedades fisicoquímicas del catalizador. La formación de las fases cristalinas del TiO₂ (anatasa, rutilo y broquita), dependen del precursor, del método de deposición y de la temperatura de calcinación. En este sentido, el TiO₂ sintetizado para cubrir las esferas de vidrio fue caracterizado usando DRX, SEM y ATG (ver apartado 4.2.2), mientras que el área superficial se calculó a partir de la isoterma de fisisorción de N₂ empleando la ecuación de Brunauer, Emmet and Teller (BET) (apartado 4.2.2.4).

5.1.1 Propiedades estructurales.

El uso de la técnica sol-gel para el recubrimiento de las esferas de vidrio borosilicato favoreció la obtención de una capa homogénea de TiO₂. Las imágenes SEM de dichas esferas se muestran en la figura 5.1. La figura 5.1 a corresponde al sustrato sin recubrir lavado con H₂SO₄ (0,18 M), en las cuales se observa la superficie rugosa y con cierta porosidad. Sin embargo, después de que se realizó el recubrimiento con el TiO₂ sintetizado + TiO₂ P-25 se logra obtener una capa de recubrimiento uniforme, unida a la superficie y de un espesor entre 596-614 nm (Fig. 5.1 b). Diversos autores han publicado que la composición inicial de las soluciones para la síntesis es un factor importante para la estabilidad del recubrimiento [Kajitvichyanukul P. y cols., 2005]. Segota y cols. demostraron que la adición de pequeñas cantidades de polietilenglicol (PEG 600) (20 g en 1,8 L = 0,02 M) produce estabilidad en las partículas de TiO₂ por efectos estéricos, generando así una superficie más compacta y mayores agregados [Segota S. y cols., 2011].

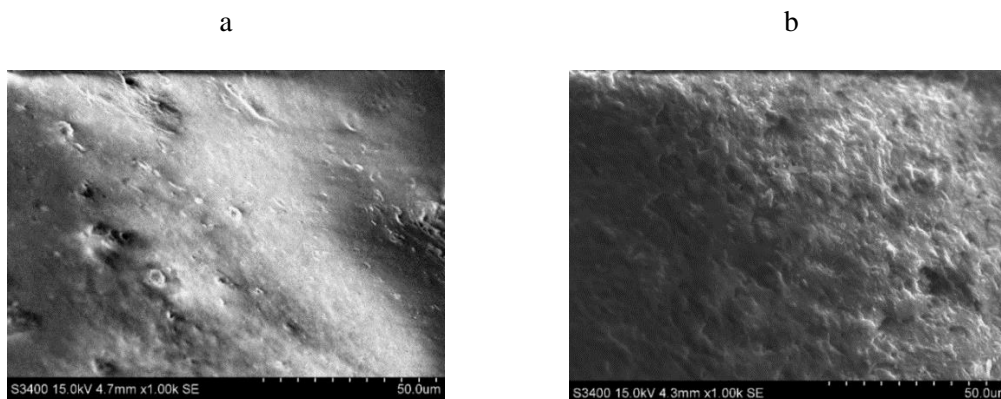


Figura 5. 1. Imágenes SEM de la superficie del catalizador (a) esfera lavada con H_2SO_4 , (b) esfera recubierta con TiO_2 sintetizado + P25 a $400^\circ C$.

5.1.1.1 Análisis DRX.

Las estructuras cristalinas de las diferentes muestras fueron analizadas por DRX. La figura 5.2 muestra los diferentes difractogramas de los materiales sintetizados por sol-gel con y sin TiO_2 P-25 tratados a temperaturas de $100^\circ C$ y $400^\circ C$. Las posiciones de los picos obtenidos en los difractogramas se citan en las bases de datos del “Committee on Powder Diffraction Standards” (JCPDS) [Dai K., 2013]. Los resultados de DRX indican que las muestras tratadas a $100^\circ C$ tienen cristales amorfos y contienen principalmente fase anatasa y pequeñas cantidades de broquita. Después de someterlos al tratamiento térmico de $400^\circ C$ se observa la formación de los picos que corresponden a las fases cristalinas de anatasa y rutilo según los patrones de referencia de DRX, JCPDS 21-1272 y JCPDS 21-1276, respectivamente.

La fracción de rutilo va siendo mayor cuando progresivamente se aumenta la temperatura de reacción hasta por arriba de $400^\circ C$, ya que a esta temperatura el rutilo es la fase cristalina más estable. Como se puede ver en la figura 5.2, al aumentar la temperatura de tratamiento se acelera la transformación de la fase de anatasa termodinámicamente metaestable a la fase rutilo más estable y condensada [Su Y. y cols., 2004].

La relación anatasa/rutilo (A/R) puede ser calculada basándose en las intensidades de los picos de anatasa y rutilo obtenidos en los difractogramas (ecuación 5.1) [Hosseini S. N. y cols., 2007]:

$$X_R = \frac{\left(\frac{I_R}{I_A}\right)^{0.79}}{1 + \left(\frac{I_R}{I_A}\right)^{0.79}} \quad (5.1)$$

donde I_A e I_R son las intensidades de los picos de la reflexión más intensa de anatasa ($25,3^\circ$) y rutilo ($27,6^\circ$) respectivamente.

La relación de $A/R=1,8$ se conserva a 400°C , pero se observa que esta relación disminuye cuando se añade TiO_2 P-25 al xerogel, siendo la relación A/R igual a $0,58$ a 100°C y ésta aumenta a $0,88$ cuando se aumenta la temperatura de reacción a 400°C . Diversos estudios han revelado que el contenido elevado de rutilo afecta la foto-actividad del TiO_2 , sin embargo, también se ha demostrado que la combinación de ambas fases favorece la actividad fotocatalítica del catalizador [Mitsionis A. I. y cols., 2012].

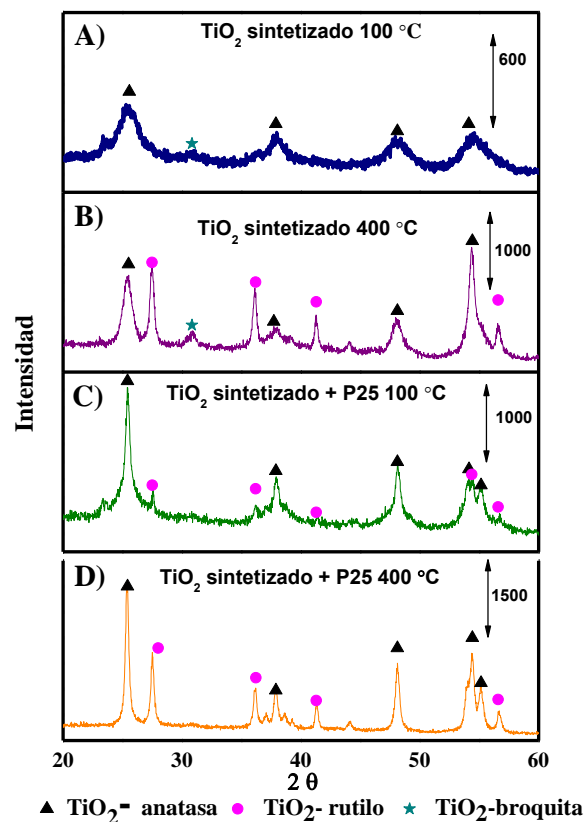


Figura 5. 2. Difractogramas de los materiales sintetizados por sol-gel con y sin TiO_2 P-25 tratados a temperaturas de 400°C y 100°C

5.1.1.2 Análisis BET.

Los resultados obtenidos del análisis de adsorción de gas nitrógeno para la determinación del área superficial de las muestras sintetizadas se muestran en la tabla 5.1. Como se puede observar, el área superficial del TiO₂ sintetizado es ligeramente mayor que el del P-25, sin embargo, el área superficial aumenta ligeramente cuando ambos están presentes. El tipo de isoterma que se observó según la IUPAC en los diversos materiales fue del tipo IV, la cual es característica de sólidos mesoporosos. Este tipo de materiales presentan un incremento de la cantidad adsorbida de gas a presiones relativas intermedias, y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas [Sing K. S. W. y cols., 1984]. Con respecto al volumen y diámetro de poro, en la tabla 5.1, se observa que tanto el volumen (VP) como el diámetro promedio de poro (DPP) del TiO₂ sintetizado aumentan cuando la temperatura se incrementa de 100°C a 400°C, además, cuando se mezcla el TiO₂ sintetizado con el TiO₂ P-25 el VP y el DPP también aumentan, sin embargo, el tamaño de poro de ambos materiales sintetizado con y sin TiO₂ P-25 es inferior al TiO₂ de referencia. Xu y cols. atribuyeron este comportamiento a la separación inter-agregados formados por aglomeración de partículas primarias de TiO₂ durante el proceso de síntesis [Xu Q. y cols., 1991]. Otro parámetro que puede afectar al tamaño del DPP y el VP es la cantidad añadida de PEG 600. Yu y cols., observaron que el tamaño del poro está relacionado con la cantidad de PEG 600 añadido, así como la temperatura de calcinación [Yu J. y cols., 2001].

Tabla 5.1. Propiedades del material de referencia y materiales sintetizados por sol-gel con y sin TiO₂ P-25, usado para el recubrimiento de las esferas.

Muestras	T (°C)	Área BET (m ² g ⁻¹)	Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹)	Diámetro promedio de poro (nm)
P25 *	100	47,0	0,39	86,0
P25 *	400	45,0	0,39	87,0
TiO ₂ sintetizado	100	50,0	0,084	2,86
TiO ₂ sintetizado	400	47,13	0,108	9,13
TiO ₂ sintetizado + P25	100	56,0	0,106	8,03
TiO ₂ sintetizado + P25	400	53,0	0,105	10,54

* Miranda N. y cols. 2011

5.1.1.3 Análisis Termogravimétrico (ATG).

La figura 5.3 muestra las curvas de ATG del TiO_2 sintetizado con y sin añadir TiO_2 P-25 tratados a 100°C y a 400°C . En los materiales tratados a 100°C se observa que la primera pérdida de peso se da entre 25 y 200°C , la cual se atribuye a la evaporación del agua adsorbida y de residuos de isopropanol presente en las muestras sintetizadas. Posteriormente se observa otra pronunciada pérdida de peso de aproximadamente el 40% a partir de los 200°C , seguida de una pérdida de peso de aproximadamente el 15% al llegar a 500°C . Esta última pérdida de peso se atribuye a la combustión del isopropóxido no hidrolizado, así como compuestos orgánicos unidos a la superficie del TiO_2 como, por ejemplo, el PEG 600 [Segota S. y cols., 2011].

La misma figura 5.3 también muestra los materiales tratados a 400°C . Como se puede observar, la pérdida de peso es mínima en ambos casos lo que indica que no sufre descomposición con pérdida de productos volátiles en el rango de temperatura mostrado.

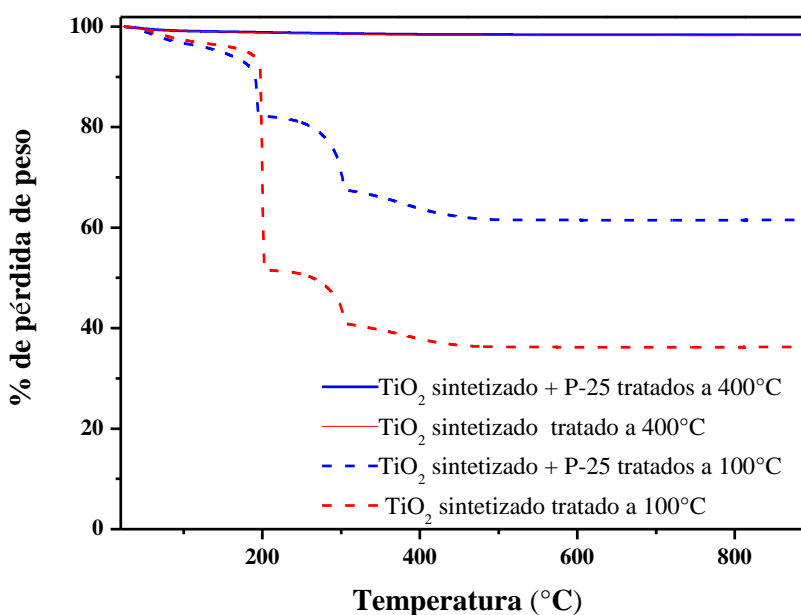


Figura 5. 3. Curvas de ATG de los xerogeles sintetizados a 100°C y 400°C .

5.2 Evaluación de la actividad fotocatalítica del TiO_2 a escala laboratorio.

La evaluación de la actividad fotocatalítica del TiO_2 no se recoge en ningún protocolo desarrollado para su regulación y estandarización. Como primera aproximación algunos autores comparan la velocidad de degradación de un compuesto modelo mediante

diversos materiales fotocatalíticos [Marugán J. y cols., 2007]. En este sentido, se realizaron pruebas preliminares a nivel de laboratorio con el objeto de evaluar la eficiencia fotocatalítica del TiO_2 inmovilizado. En este punto se utilizó como compuesto modelo el ácido dicloroacético (DCA), ya que al oxidarse, libera al medio cloruros lo que permite seguir de forma más fiable su cinética de degradación [Ivanova I. y cols., 2013]. Las figuras 5.4 y 5.5 muestran los resultados de fotólisis del DCA y de su degradación fotocatalítica con TiO_2 inmovilizado sobre esferas de vidrio. Estos experimentos se realizaron utilizando un simulador solar ATLAS modelo “Suntest XLS+” con una irradiancia UV constante de 28 W m^{-2} . Como se mencionó en el apartado 4.5.1, la evaluación de la eficiencia fotocatalítica del TiO_2 inmovilizado se realizó en dos reactores, el primero fue en un reactor de vaso de vidrio PYREX y el segundo en un reactor tubular tipo CPC (vidrio DURAN®). Los resultados de degradación en el reactor de vaso de vidrio se muestran en la figura 5.4, como se puede ver el DCA (concentración inicial de 10 mg/L) no sufre fotólisis por acción de la radiación emitida en el simulador solar, por lo tanto, la concentración del DCA permanece constante y no se observa presencia de Cl^- en disolución. Sin embargo, cuando se añade el fotocatalizador inmovilizado, se observa una degradación del 48% después de una energía UV acumulada de $14,0 \text{ kJ L}^{-1}$ (240 min de irradiación). Por otro lado, se observa que durante la degradación del DCA, la concentración de iones Cl^- en disolución aumenta hasta alcanzar un valor de $1,9 \text{ mg L}^{-1}$, que corresponde aproximadamente a los Cl^- teóricos que se liberarían para la concentración de DCA degradada. Zalazar y cols., han propuesto que la foto-oxidación del DCA con TiO_2 se inicia por el ataque directo de huecos (h^+) de la banda de valencia, para que esto ocurra las moléculas del DCA deben estar adsorbidas en la superficie del TiO_2 ; por lo que esta adsorción dependerá del punto isoeléctrico del TiO_2 (PZC= 6,8) y del pKa del compuesto. En estos ensayos el pH inicial fue de 5,0, por lo que la mayoría del DCA (pKa = 1,29) a este pH se encuentra disociado, mientras que la superficie del TiO_2 en soluciones de pH por debajo de su PZC se encuentra cargado positivamente, por lo que se produce atracción entre las cargas de ambos compuestos, favoreciendo la adsorción del DCA sobre el foto-catalizador [Zalazar C. S. y cols., 2005; Marugán J. y cols., 2007].

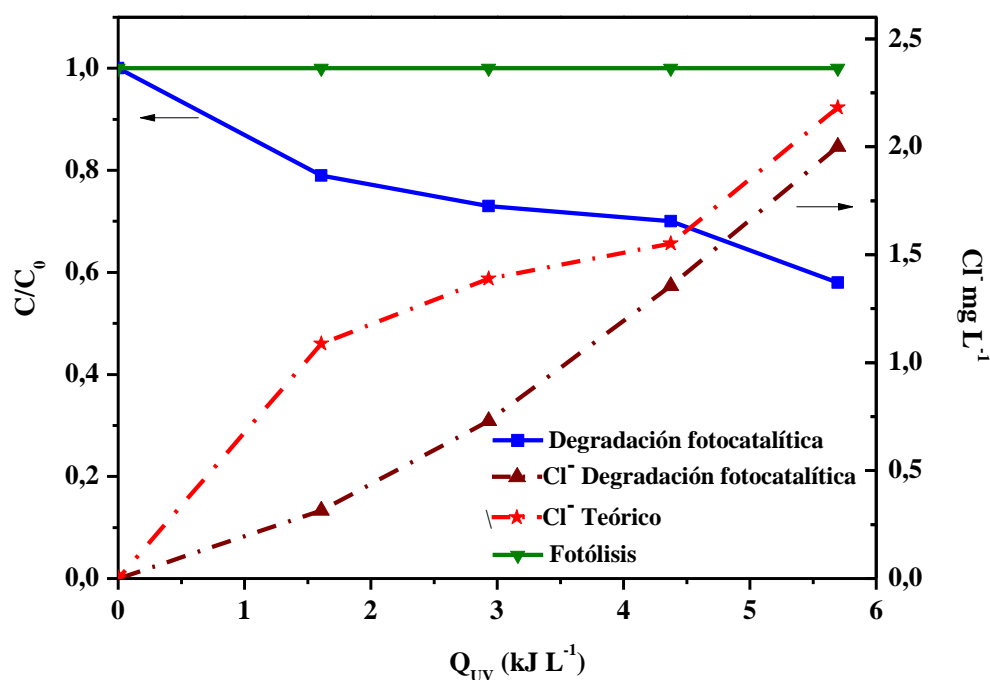


Figura 5. 4. Degradación en simulador solar (vaso PYREX) del ácido DCA, fotólisis y evolución de los cloruros durante el tratamiento fotocatalítico con TiO_2 inmovilizado en esferas de vidrio en agua desionizada. $\text{pH}_{\text{inicial}} = 5,0$.

La degradación del DCA en el reactor tubular se muestra en la figura 5.5, en este caso la degradación de este compuesto fue más lenta, debido a que en el tubo el volumen iluminado fue inferior al del vaso reactor. Durante la degradación del ácido DCA, en todos los experimentos se observó que el pH disminuía de 5 a 4. Ollis y cols., encontraron que cuando el DCA se degrada genera dos moles de ácido clorhídrico por cada mol de DCA (ecuación 5.2), por lo que al generarse el HCl, el pH de la disolución tiende a descender (Ollis y cols., 1984).



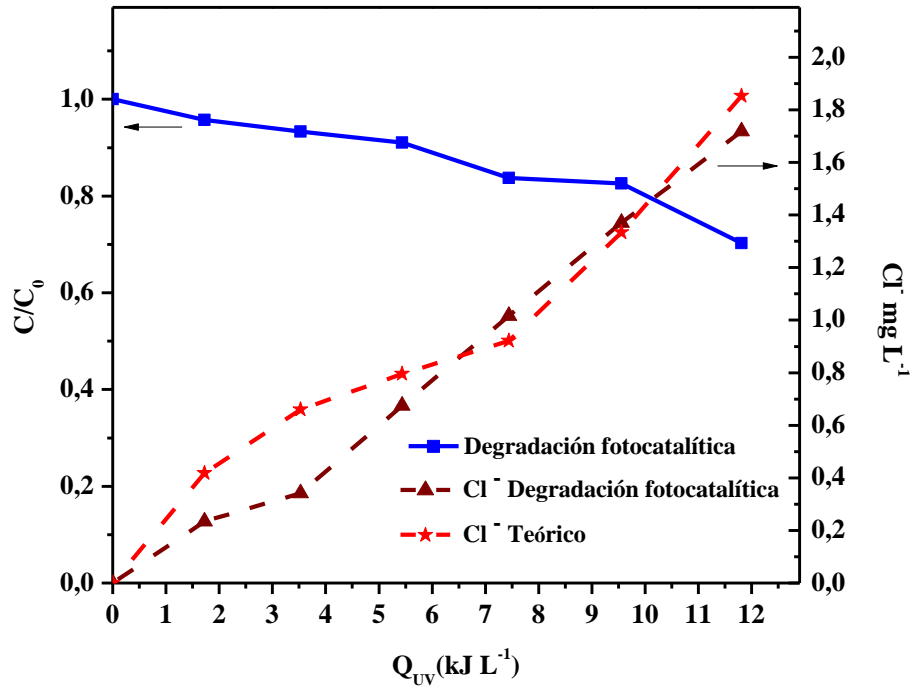


Figura 5. 5. Degradación en reactor tubular tipo CPC (simulador solar), del DCA y la evolución de los cloruros durante el tratamiento fotocatalítico con TiO_2 inmovilizado en esferas de vidrio en agua desionizada. $\text{pH}_{\text{inicial}}=5$.

A partir de estas pruebas preliminares realizadas a escala de laboratorio, se observó que el TiO_2 inmovilizado en esferas de vidrio es fotocatalíticamente activo cuando se irradia con una intensidad de 28 W m^{-2} , esta irradiancia es similar a la de un día normal soleado alrededor del mediodía ($\sim 30 \text{ W m}^{-2}$) en la PSA. En base a estos resultados el TiO_2 inmovilizado en esferas de vidrio fue utilizado para la degradación de acetaminofen (ACT) en diferentes condiciones de trabajo, bajo la radiación solar natural a escala planta piloto en foto-reactor tipo CPC.

5.3 Evaluación de la actividad fotocatalítica del TiO_2 en planta piloto solar.

Previamente a la realización de cualquier tipo de experimento fotocatalítico, se llevaba a cabo una etapa inicial de lavado con agua desionizada de las esferas de vidrio con objeto de eliminar el TiO_2 que pudiera desprenderse fácilmente de las mismas por el mero contacto con la matriz de agua correspondiente. En la figura 5.6 se observa el espectro de absorción (200-400 nm) de la solución proveniente de los lavados realizados a las esferas

de vidrio con TiO₂ inmovilizado. Como se observa, después del segundo lavado con agua desionizada, no se detectó absorbancia y por tanto, presencia de TiO₂ en la solución. Además, se tomaron muestras durante el tratamiento fotocatalítico del ACT, con el fin de observar TiO₂ en solución, estas muestras fueron analizadas por medio de espectroscopía de emisión atómica de plasma por acoplamiento inductivo ICP, resultando una concentración de 0,071 mg L⁻¹ de TiO₂.

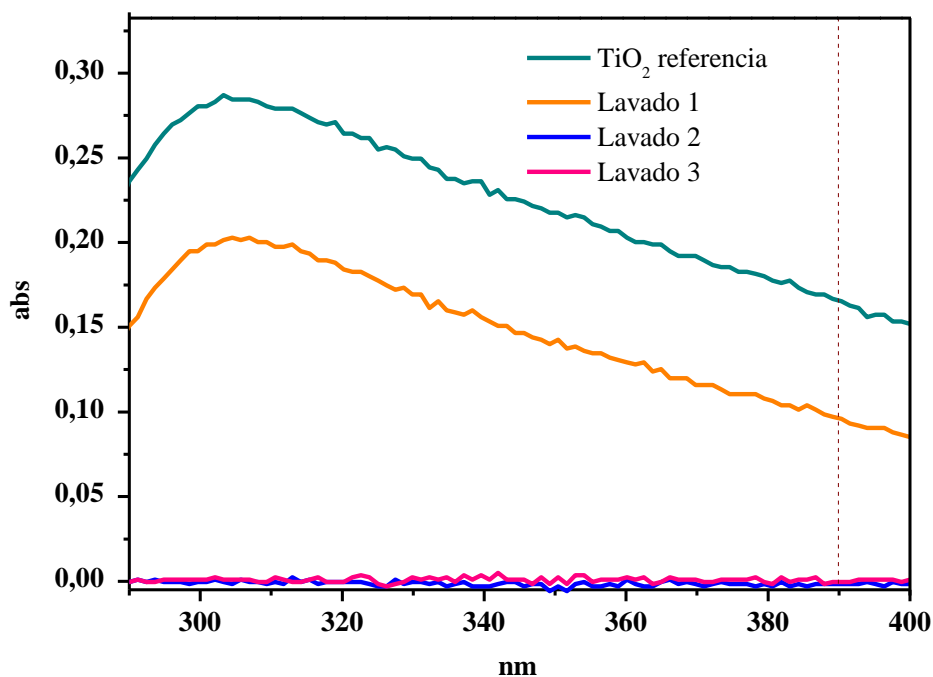


Figura 5. 6. Espectros de absorción UV provenientes de los lavados de las esferas de vidrio con TiO₂ inmovilizado.

5.3.1 Tratamiento fotocatalítico de acetaminofén bajo diferentes condiciones de reacción.

El acetaminofén (ACT) fue usado como compuesto modelo ya que no sufre fotólisis, no se hidroliza y es altamente soluble en agua [Dalida P. L. M. y cols., 2014]. En primer lugar se realizó la degradación de 5 mg L⁻¹ de ACT para evaluar la actividad fotocatalítica del TiO₂ inmovilizado sobre esferas de vidrio en foto-reactor solar CPC, usando una concentración suficientemente elevada de contaminante para realizar el seguimiento del mismo con elevada precisión. En la figura 5.7 se observa que el ACT no se fotoliza y se

observa una adsorción menor del 10% sobre el TiO_2 inmovilizado sobre esferas de vidrio. La degradación fotocatalítica del ACT es del 90% con respecto a la concentración inicial después de una energía UV acumulada de 25 kJ L^{-1} , mientras que solo se mineraliza un 35% del COD inicial.

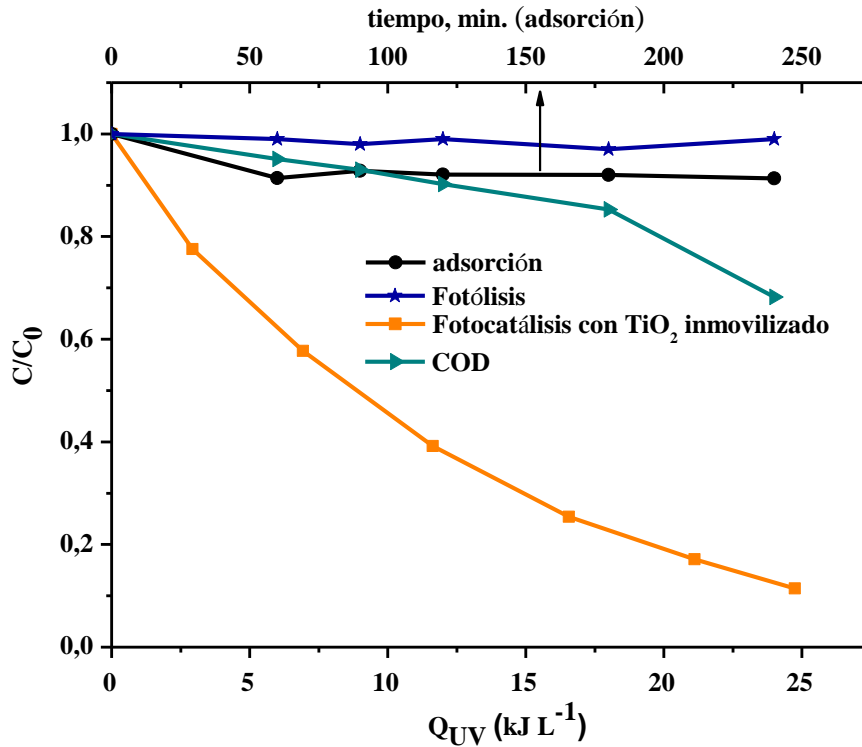


Figura 5. 7. Degradación fotocatalítica de 5 mg L^{-1} de ACT en el foto-reactor solar tipo CPC con TiO_2 inmovilizado en esferas de vidrio. Matriz: agua desionizada, $\text{pH}_{\text{inicial}} = 6,5$.

Una vez que se comprobó la eficiencia del TiO_2 inmovilizado en la degradación del ACT en agua desionizada, se procedió a realizar la degradación del mismo contaminante a bajas concentraciones ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) en diferentes matrices de agua (ver tabla 4.11). Antes de iniciar la degradación fotocatalítica del ACT bajo dichas condiciones de operación, se realizaron pruebas de adsorción de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ en agua desionizada. Como se observa en la figura 5.8, la adsorción del ACT fue menor del 5%. La adsorción del ACT en el resto de las matrices se realizó durante 30 min antes de iniciar la reacción fotocatalítica, en estos resultados se observó también un valor menor al 5% de adsorción en todos los tipos de agua utilizados. En la figura 5.8 se muestra la degradación fotocatalítica del ACT con el TiO_2 inmovilizado en el foto-reactor tipo CPC, la cual fue del 100% con una energía

acumulada $Q_{UV} = 10 \text{ kJ L}^{-1}$ en agua desionizada. Cuando la eliminación del ACT se estudió usando agua fresca sintética moderadamente dura, se observó que su degradación fue ligeramente más rápida. Wang y cols., encontraron que la adición de iones cloruro y sulfato a una baja concentración (ver tabla 4.11) no afectan a la velocidad de reacción al trabajar a un pH por encima del punto isoeléctrico del TiO_2 ($\text{PZC} = 6,8$). Puesto que la carga superficial del TiO_2 depende del pH del medio, a un pH por debajo de su punto isoeléctrico el catalizador estará cargado positivamente, mientras que a un pH mayor a su punto isoeléctrico el catalizador estará cargado negativamente. A un pH entre 7 y 11 (caso particular de la experimentación presentada en este capítulo), la especie Ti-O^- es la predominante, por lo que no se favorece la adsorción de los iones cloruro y sulfato sobre la superficie del catalizador [Wang K. y cols., 2000].

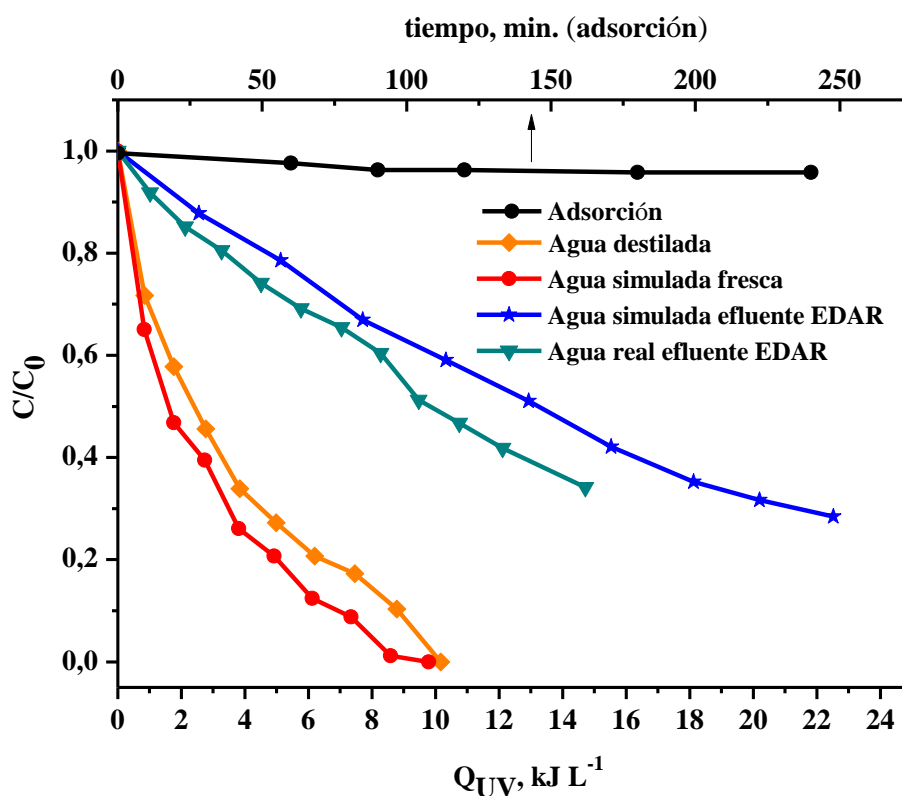


Figura 5. 8. Degradación fotocatalítica de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de ACT en diferentes matrices acuosas, con TiO_2 inmovilizado en esferas de vidrio en el foto-reactor solar tipo CPC.

Por otro lado, cuando la reacción fotocatalítica se realiza usando una matriz de agua simulada de efluente EDAR, la velocidad de degradación disminuye. Después de una energía UV acumulada de 10 kJ L^{-1} , se obtiene el 54% de degradación del contaminante,

mientras que cuando se usa el agua real del efluente de EDAR se obtiene un 61%. Esta disminución en el porcentaje de degradación del ACT es debida a la presencia, en el efluente de la EDAR, de otras sustancias en mayor concentración (compuestos orgánicos, carbonatos, etc.), que pueden adsorberse en la superficie del catalizador y bloquear o competir por los sitios activos del mismo, o bien competir por los radicales hidroxilo presentes en disolución (Fig. 1.10). Yang y cols., determinaron que la degradación del ACT sigue una cinética de segundo orden ($1,7 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), siendo el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) el mayor responsable de su degradación [Yang L. y cols., 2009].

5.3.2 Pruebas de estabilidad mecánica.

Para evaluar la estabilidad mecánica del TiO_2 inmovilizado sobre esferas de vidrio, el catalizador se sometió a cinco ciclos de tratamiento para degradar $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de ACT en agua real de efluente de EDAR. Como conclusión se obtuvo que la actividad fotocatalítica del catalizador permanece prácticamente constante durante los primeros 5 ciclos de tratamiento (Fig.5.9).

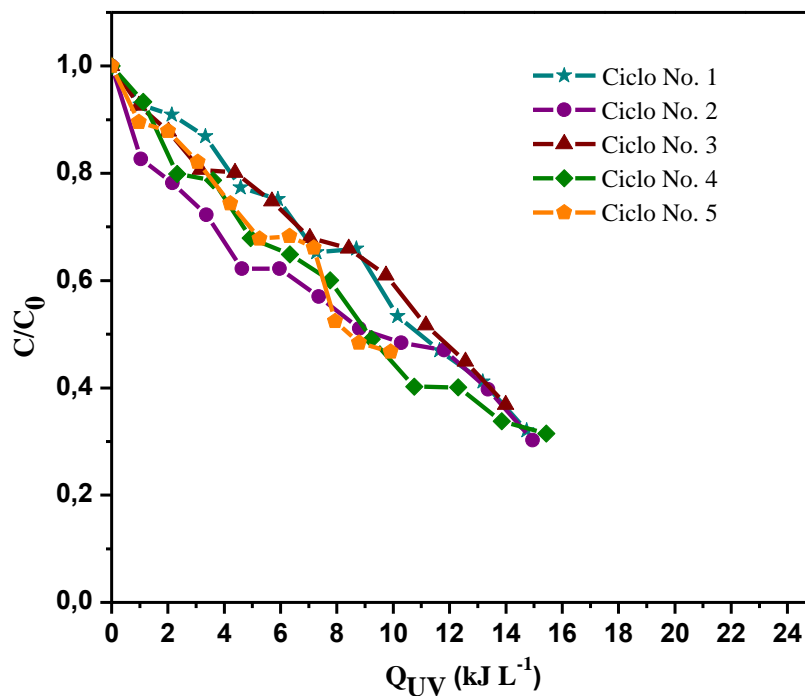


Figura 5. 9. Evaluación de la estabilidad del TiO_2 inmovilizado en las esferas de vidrio durante el tratamiento fotocatalítico en el foto-reactor solar tipo CPC con agua real de efluente de EDAR.

Las esferas con TiO_2 inmovilizado se analizaron mediante SEM después del quinto ciclo de tratamiento, con el fin de observar si la capa de catalizador había sido dañada. La figura 5.10 muestra una imagen de una esfera con TiO_2 inmovilizado antes y después de ser sometida a los cinco ciclos de tratamiento. Como se puede ver, el grosor de la capa (~ 600 nm) es similar en ambos casos. Con estos resultados se confirma la elevada estabilidad mecánica de las esferas de vidrio con TiO_2 inmovilizado.

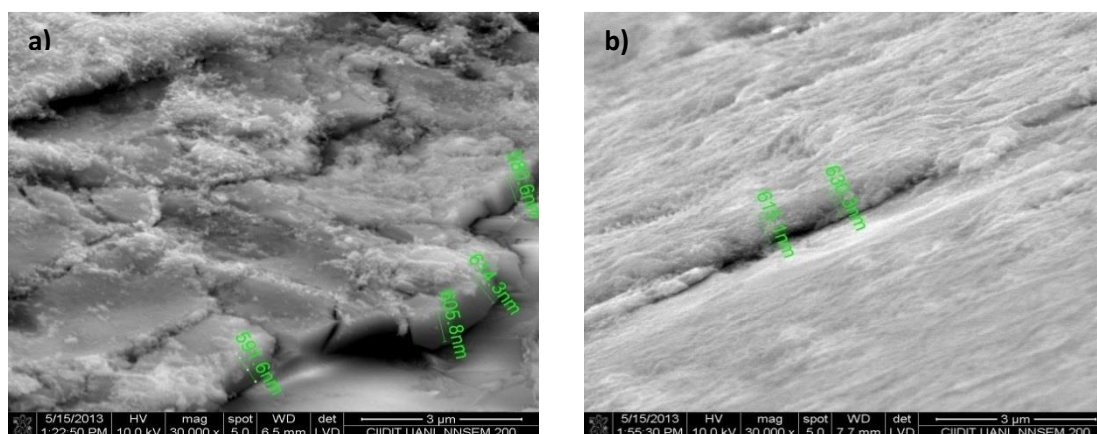


Figura 5. 10. Imagen SEM del TiO_2 inmovilizado en esferas de vidrio antes (a) y después (b) de cinco ciclos de uso.

5.4 Tratamiento fotocatalítico mediante TiO_2 inmovilizado de plaguicidas procedentes de una industria agroalimentaria.

Una vez que se ha comprobado que el TiO_2 inmovilizado sobre esferas de vidrio es fotocatalíticamente activo y estable cuando se utiliza en un CPC con radiación solar natural, se procedió a estudiar la degradación de una mezcla de plaguicidas típicamente presentes en efluentes de industria agroalimentaria en general y de Cítricos del Andarax en particular: imazalil (IMZ), tiabendazol (TBZ) y acetamiprid (ACP), a una concentración inicial de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada uno de ellos,. En primer lugar se realizaron barridos para determinar los espectros de absorción de cada plaguicida. La figura 5.11 muestra el espectro de absorción de los plaguicidas en estudio con respecto al espectro emitido por la lámpara utilizada en el simulador solar, el cual es comparable con el espectro solar (ver figura 1.11). Como se observa, el TBZ tiene una alta absorbancia en la región UV-A/B en el rango de longitud de onda de la lámpara de Xe, mientras que el

IMZ y el ACP muestran una baja absorbancia en la región UV-A/B. En base a esto se realizaron pruebas de fotólisis en agua desionizada en un simulador solar para evaluar su aporte a la degradación de los plaguicidas.

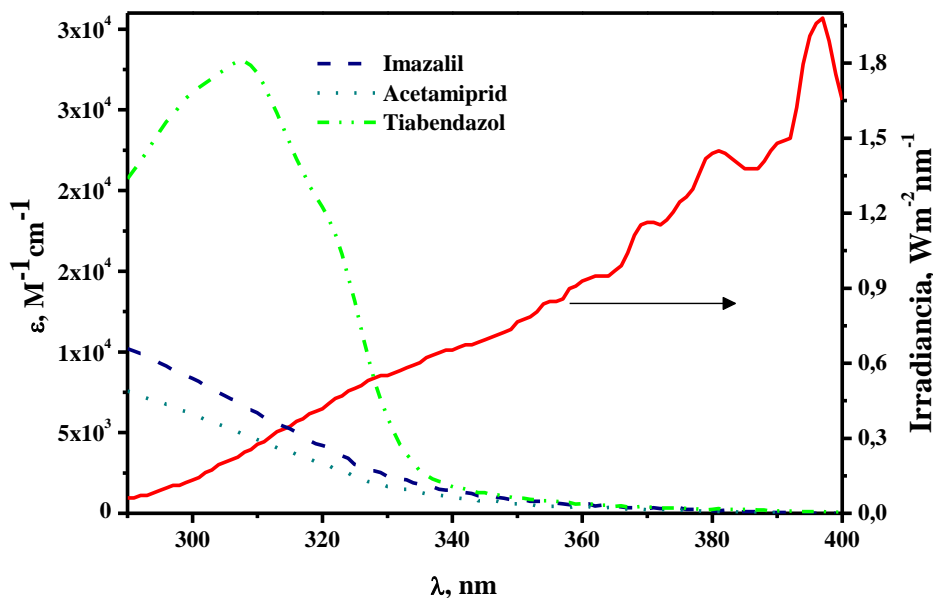


Figura 5. 11. Evolución del coeficiente de extinción molar de los plaguicidas y la irradiancia del simulador solar con la longitud de onda.

La figura 5.12 muestra los ensayos realizados solo con la radiación emitida por la lámpara del simulador solar. Como se observa, el ACP no se fotolizó al ser tratado individualmente y en mezcla debido a su baja absorbancia en el rango de longitud de onda de la lámpara de Xe (Fig. 5.11) [Guohong X. y cols., 2009]. Con respecto al TBZ se fotoliza un 75% con una Q_{UV} de $5,6 \text{ kJ L}^{-1}$ debido a su alta absorbancia en la región UV-A/B (Fig. 5.11), sin embargo, cuando se encuentra en mezcla se observa que después de una Q_{UV} de 4 kJ L^{-1} se fotoliza completamente. Este comportamiento también se observa en la fotólisis del IMZ, ya que cuando se encuentra en la mezcla su degradación es del 40% con una Q_{UV} de $5,6 \text{ kJ L}^{-1}$, sin embargo, este valor es muy alto considerando la baja absorbancia del IMZ en el rango de longitud de onda de la lámpara de Xe (Fig. 5.11), por lo que se realizó la evaluación de la posible participación de las especies generadas en la fotólisis del TBZ mediante un experimento de fotólisis en ausencia de TBZ y ACP. Como se muestra en la figura 5.12 durante los primeros momentos de reacción, la evolución en la degradación del IMZ es similar a la observada en presencia de los otros plaguicidas (~10% de degradación) (Fig. 5.12), posteriormente la concentración del IMZ permanece

constante. Este comportamiento indica que una parte del IMZ es eliminada durante el tratamiento fotolítico de la mezcla (40%), la cual se relaciona con la presencia del TBZ. Como se observó en la figura 5.11, el TBZ absorbe luz UV, por lo que es posible que la molécula sea excitada transfiriendo su energía al oxígeno triplete, llevando a la formación de oxígeno singlete el cual reaccionará con los radicales formados como el radical tiozolid para continuar con la degradación de los compuestos, como se muestra en las reacciones 5.3-5.5 [Vione D. y cols., 2014; Housari F. y cols. 2010; Murthy N.B.K. y cols., 1996].

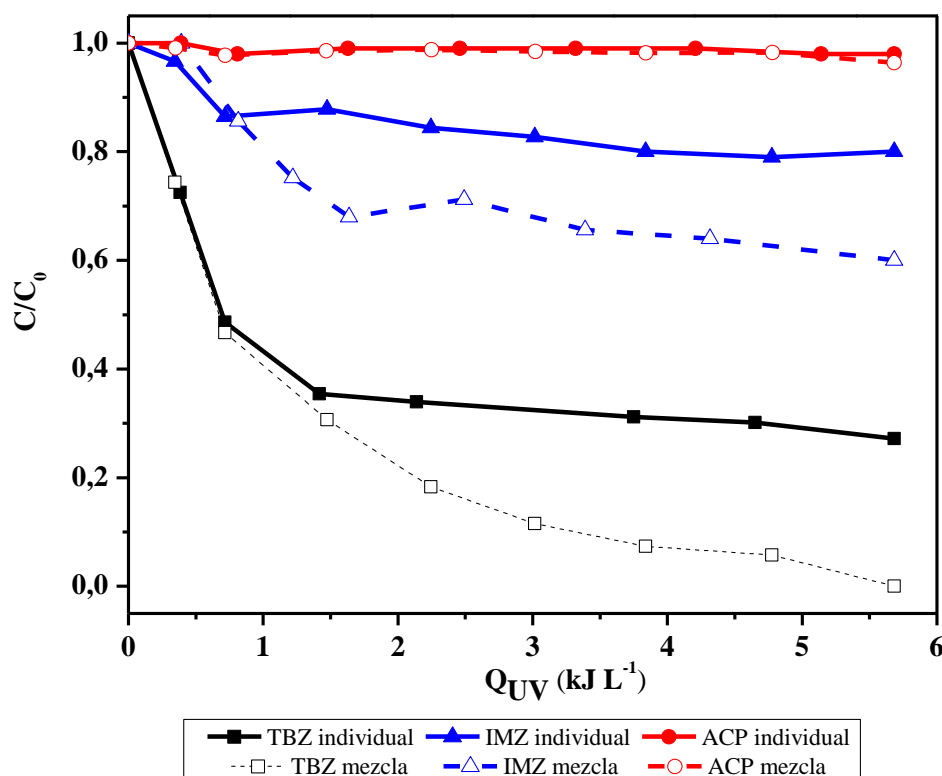


Figura 5. 12. Fotólisis de 100 µg L⁻¹ de TBZ, IMZ y ACP en agua desionizada. Individualmente y en mezcla.

Una vez obtenido el aporte de la fótólisis en la degradación de cada compuesto, se procedió a evaluar la degradación de la mezcla de plaguicidas en el foto-reactor solar tipo CPC en diferentes matrices de agua (Tabla 4.11, apartado 4.4.2.1). La concentración

normalizada remanente de cada plaguicida se muestra en las figuras 5.13, 5.14 y 5.15, para el TBZ, ACP e IMZ, respectivamente.

Antes de iniciar la degradación fotocatalítica, se realizaron pruebas de adsorción en agua desionizada. Como se puede ver en la figura 5.13, la adsorción del TBZ sobre las esferas de vidrio con TiO₂ inmovilizado fue menor del 5%. Cuando la reacción de degradación se lleva a cabo en agua desionizada, se observa una eliminación del 100% después de alcanzar una energía UV acumulada de 13 kJ L⁻¹. Sin embargo, cuanto más compleja es la matriz en la que se lleva a cabo la reacción fotocatalítica, la degradación del TBZ comienza a disminuir (al igual que se observó previamente en la degradación fotocatalítica del ACT). Diversos estudios, como el de Pelaez y cols., concluyen que las características de la matriz acuosa (pH, materia orgánica, oxígeno disuelto, etc.) son parámetros importantes que influyen en la eficiencia de degradación fotocatalítica de los contaminantes presentes en agua [Pelaez M. y cols., 2011]. En este sentido, la presencia de aniones, implica una reacción con el radical hidroxilo para formar su correspondiente anión radical, lo que significa una disminución de los radicales disponibles para el ataque al contaminante. Por ejemplo, los carbonatos (CO₃²⁻) pueden reaccionar con los radicales •OH para formar el radical carbonato (CO₃^{•-}) como se muestra en la reacción 5.6 [Zhu X. y cols., 2007].



Otra ruta de inhibición radicalaria es la presencia de metanol (26,5 mg L⁻¹), el cual se encuentra presente en todos los experimentos, ya que la mezcla de plaguicidas fue previamente disuelta en metanol por razones de solubilidad y conservación. La oxidación del metanol por los radicales •OH genera formaldehído [Panayotov D. A. y cols., 2012].

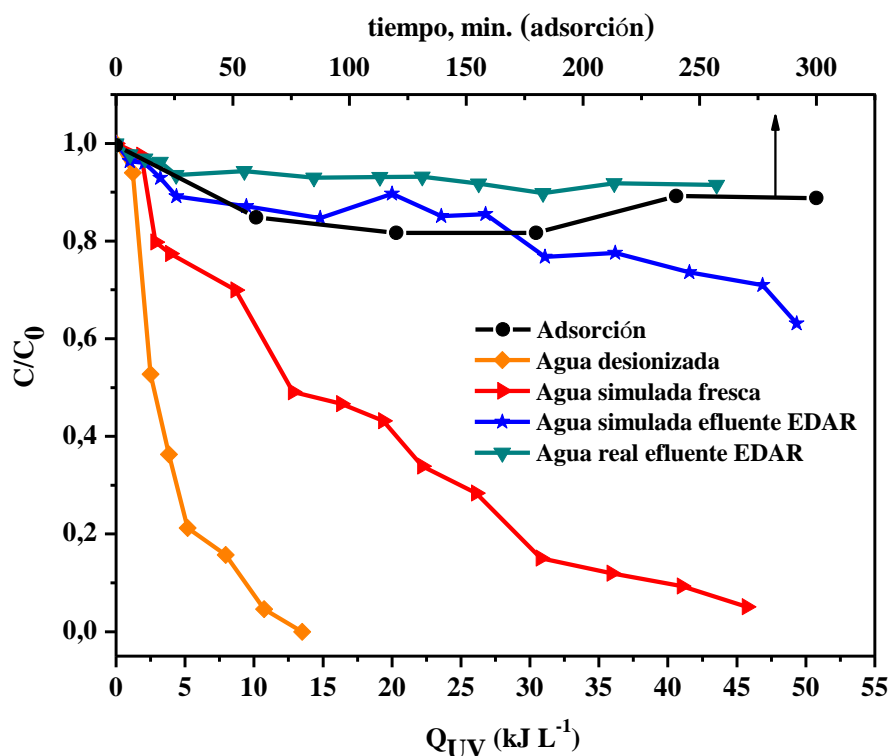


Figura 5. 13. Degradación fotocatalítica del TBZ en el foto-reactor solar tipo CPC con TiO_2 inmovilizado en esferas de vidrio y en diferentes matrices acuosas.

La adsorción del ACP también se evaluó, como se puede ver en la figura 5.14, observándose un valor inferior al 4%. La degradación del ACP en agua desionizada fue del 50% después de recibir una Q_{UV} de 21 kJ L^{-1} . Mientras que el porcentaje de degradación del ACP en las otras matrices acuosas fue menor del 10% tras una Q_{UV} de 50 kJ L^{-1} . En comparación con el TBZ, el porcentaje de degradación del ACP es mucho menor bajo las mismas condiciones de reacción. Gomis y cols., observaron que el ACP fue el compuesto más resistente en la degradación de una mezcla de microcontaminantes tratados mediante un proceso de foto-Fenton a pH 2,8 [Gomis y cols., 2014].

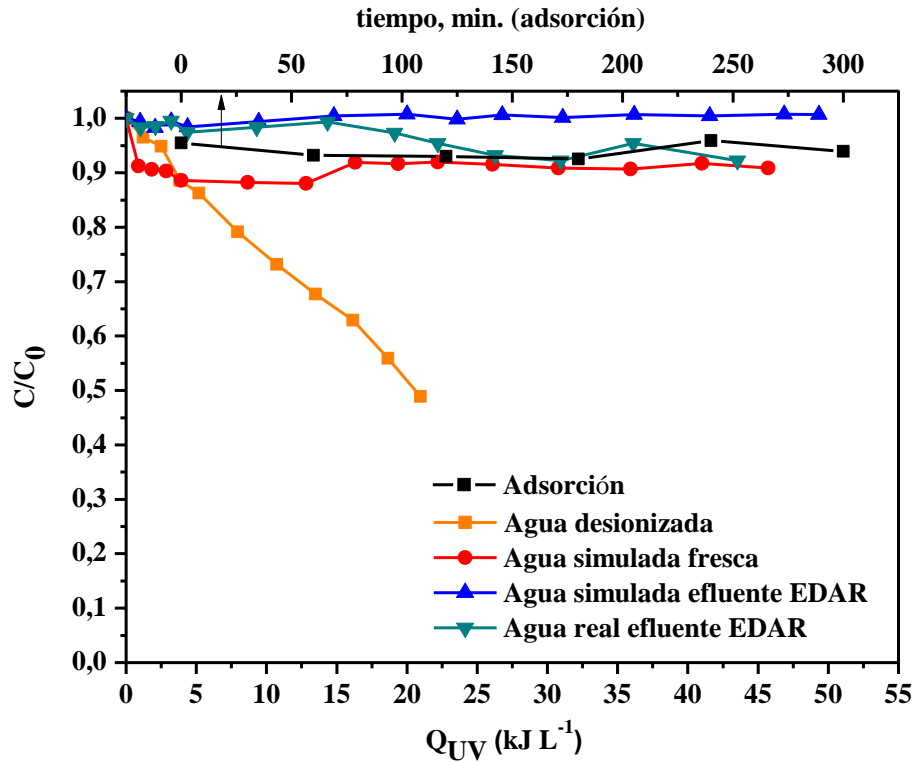


Figura 5. 14. Degradación fotocatalítica del ACP en foto-reactor solar tipo CPC con TiO_2 inmovilizado en esferas de vidrio y en diferentes matrices acuosas.

En la figura 5.15 se muestran los resultados del tratamiento del IMZ mediante fotocatalisis con TiO_2 inmovilizado sobre esferas de vidrio. La adsorción de este contaminante sobre las esferas en agua desionizada fue de un 20%, mientras que su degradación en las diferentes matrices fue del 100% para una Q_{UV} menor de 50 kJ L^{-1} , excepto cuando se utilizó agua real de efluente EDAR como matriz en la que el porcentaje de degradación fue 70% tras 30 kJ L^{-1} . La degradación favorable de este compuesto es debida a la elevada adsorción del mismo sobre la superficie del catalizador, favoreciendo su interacción con las especies reactivas generadas ($\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2\cdot^-$, h^+ , etc.) [Santiago D. E. y cols., 2014]. Puesto que el pKa del IMZ es 6,54 y el pH de trabajo estuvo entre 6,2 y 8,4 (Tabla 4.5), en dichas condiciones, el IMZ se encontraba cargado positivamente, mientras que la superficie del catalizador estaba cargada negativamente, por lo que la adsorción de este contaminante se vio favorecida [Santiago D. E. y cols., 2013]. Cuando la degradación de IMZ se lleva a cabo en agua real de efluente de EDAR, se observa que la degradación se detiene posiblemente debido a la presencia de materia orgánica y otras especies catiónicas y aniónicas que compiten por los sitios activos del catalizador así como por los radicales hidroxilo generados.

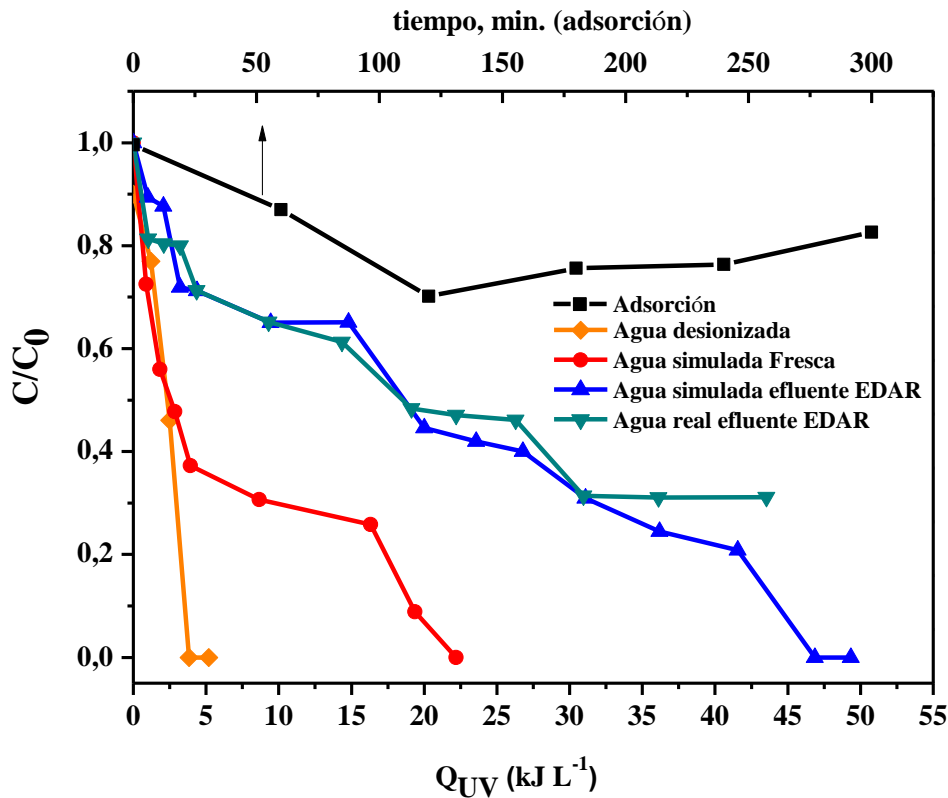


Figura 5. 15. Degradación fotocatalítica de IMZ en la planta piloto solar CPC con el TiO₂ inmovilizado en esferas de vidrio y en diferentes matrices acuosas.

La figura 5.16 muestra el comportamiento del COD en los diferentes tipos de agua durante el tratamiento fotocatalítico con TiO₂ inmovilizado. El COD mostrado en las gráficas también incluye el aporte del COD del metanol (9,91 mg L⁻¹ de COD). El COD eliminado en agua desionizada fue del 35% a una Q_{UV} de 21 kJ L⁻¹. Al realizar el tratamiento fotocatalítico de la mezcla de plaguicidas en agua fresca moderadamente dura, se observa una mineralización del 30%, sin embargo para obtener este valor se requiere una Q_{UV} de 45 kJ L⁻¹, por lo que la presencia de aniones y cationes nuevamente afectaron la velocidad de degradación. La eliminación del COD en agua simulada del efluente EDAR fue del 20% con una Q_{UV} de 45 kJ L⁻¹, mientras que con el efluente real EDAR fue de 14% requiriendo la misma Q_{UV}. En ambos casos se observa que el contenido de COD de la matriz acuosa afecta al grado de mineralización. Estos valores indican que hay otras especies que están compitiendo por los sitios activos del catalizador, por lo que su eficiencia en la degradación de la mezcla de plaguicidas disminuye.

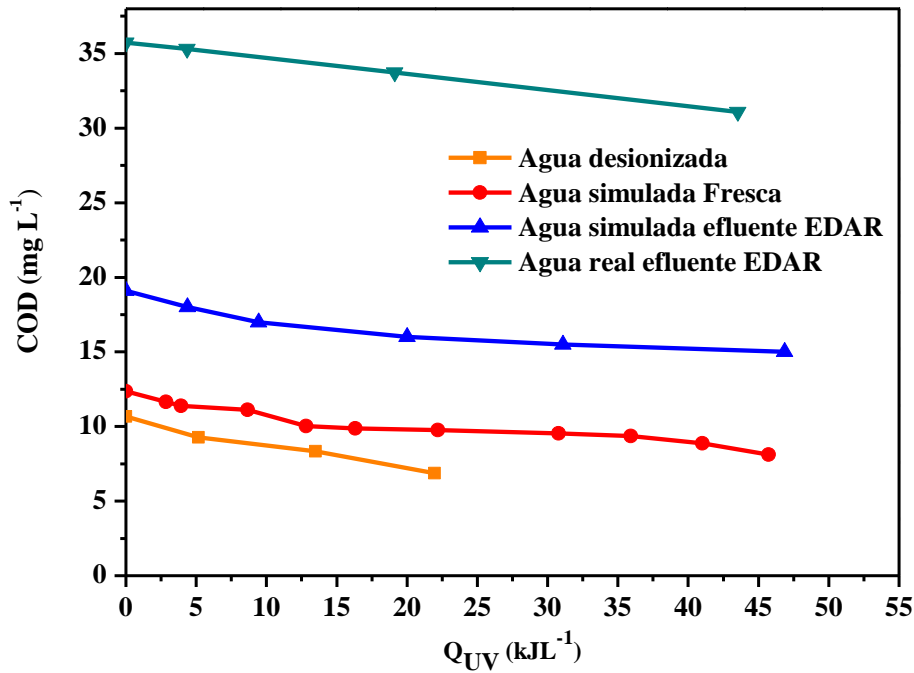


Figura 5. 16. Evolución del COD durante la degradación fotocatalítica de la mezcla de plaguicidas en el foto-reactor solar tipo CPC con TiO₂ inmovilizado en esferas de vidrio y en diferentes matrices acuosas.

5.4.1 Evaluación de las especies reactivas que participan en la degradación del ACP, IMZ y TBZ a escala de laboratorio.

Debido al bajo porcentaje de degradación detectado para los plaguicidas estudiados al complicarse la matriz acuosa, se llevó a cabo el estudio de la contribución de las diferentes especies reactivas que se generan en la fotoexcitación del semiconductor. Este estudio se realizó a escala de laboratorio utilizando el simulador solar (apartado 4.5.1) con una irradiancia media de 28 W m⁻². El tipo de foto-reactor utilizado fue un de vaso de vidrio PYREX (ver apartado 4.5.1), con un volumen total de un litro, usando agua desionizada. El estudio se llevó a cabo añadiendo diferentes secuestradores de radicales y especies reactivas (Tabla 4.9).

5.4.1.1 Degradación del TBZ.

La figura 5.17 muestra la concentración normalizada del TBZ con respecto a Q_{UV} , bajo diferentes condiciones de reacción. La adsorción del TBZ se mantuvo sin cambios respecto a los resultados obtenidos en experimentos previos (inferior al 5%) (Fig. 5.13). Con respecto a los ensayos de fotólisis, se observa en la figura 5.12 que el TBZ se fotoliza tanto individualmente como en mezcla, sin embargo, la presencia del catalizador mejora su velocidad de degradación ya que desaparece con aproximadamente 2 kJ L^{-1} de energía acumulada. Cuando la degradación mediante fotocatalisis con TiO_2 inmovilizado sobre esferas de vidrio se realizó en presencia de 601 mg L^{-1} de 2-propanol (secuestrador de $\bullet\text{OH}$), el perfil de degradación prácticamente coincide con el de la fotólisis. Por lo que la fotólisis directa y la oxidación por radicales $\bullet\text{OH}$ son las principales rutas de degradación del TBZ en agua desionizada. La formación de sub-productos en la degradación del TBZ ha sido estudiada por Calza y cols. De acuerdo con estos autores el primer paso en la degradación con TiO_2 irradiando con UVA (340-400) en agua, es la hidroxilación del anillo aromático (ver estructura del TBZ en anexo I) [Calza P. y cols., 2003]; mientras que los sub-productos de la degradación del TBZ con fotólisis son restos de tiazolio y restos del heterociclo aromático benzimidazole [Murthy N. B. K. y cols., 1996].

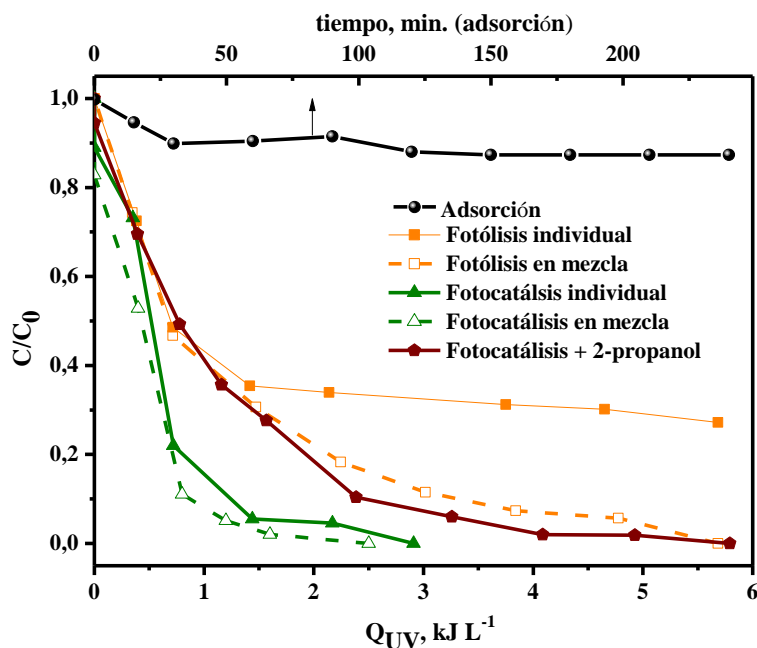


Figura 5. 17. Adsorción, fotólisis y degradación fotocatalítica de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de TBZ individualmente y en mezcla con el resto de plaguicidas. Influencia de la presencia/ausencia de 2-propanol (secuestrador de radicales hidroxilo).

5.4.1.2 Degradación del IMZ.

El comportamiento de la degradación del IMZ bajo diferentes condiciones de reacción se observa en la figura 5.18. De acuerdo con lo obtenido anteriormente (Fig. 5.15) y lo publicado por otros autores, el IMZ se adsorbe aproximadamente un 20% en la superficie del catalizador en condiciones de oscuridad [Santiago D. E. y cols., 2013; Hazime R. y cols., 2014]. Esta adsorción favorece la reacción entre el contaminante y las especies fotoreactivas formadas en la superficie del catalizador, como h^+ y $\bullet OH_{ads}$. En la fotólisis se observó la participación de especies fotoreactivas formadas a partir de la fotodescomposición del TBZ que favorecen la degradación del IMZ.

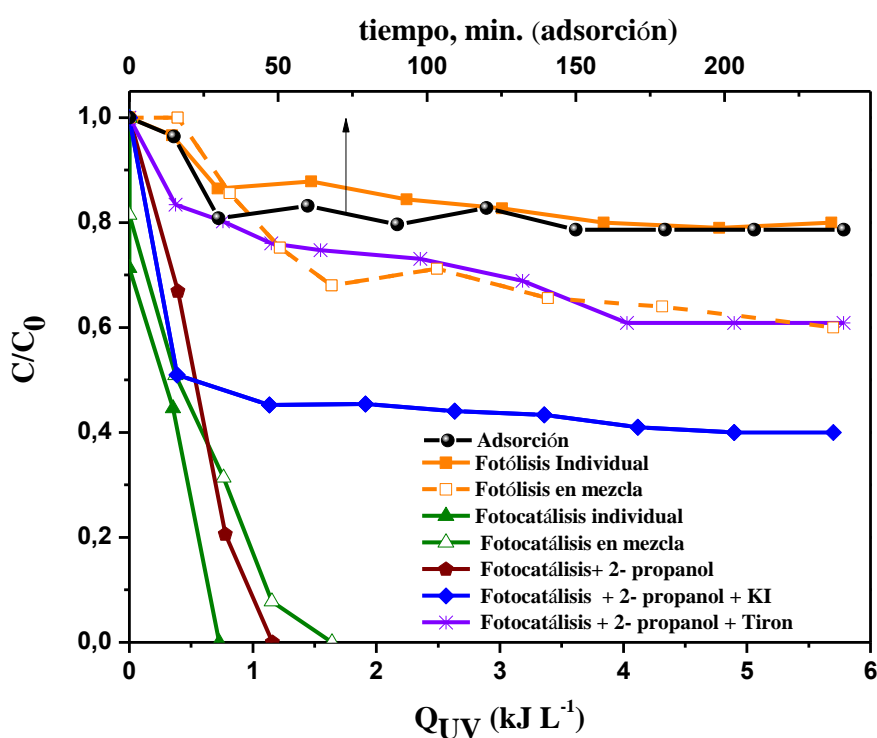
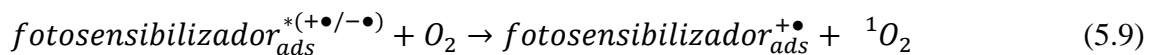
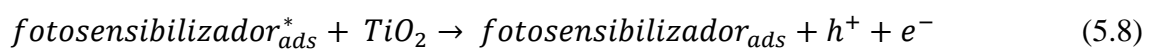
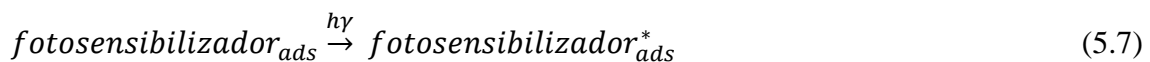


Figura 5.18. Adsorción, fotólisis y degradación fotocatalítica de 100 $\mu g L^{-1}$ de IMZ individualmente y en la mezcla con el resto de plaguicidas. Influencia de la presencia/ausencia de secuestradores de radicales y especies reactivas.

Por otro lado, la velocidad de degradación fotocatalítica del IMZ no se ve afectada por la presencia de los otros plaguicidas y/o de 601 $mg L^{-1}$ de 2-propanol. Por lo que en base a estos resultados y bajo estas condiciones de reacción, la contribución del $\bullet OH$ para la eliminación del IMZ parece nula. Por otro lado, el efecto de la especie reactiva h^+ se puede observar añadiendo KI como secuestrador de la misma. De esta forma, al añadir

601 mg L⁻¹ de 2-propanol y 16,6 mg L⁻¹ de KI a la degradación fotocatalítica de IMZ, se observa una contribución destacada de los h^+ . Como se muestra en la figura 5.18, en presencia de I⁻ [Doorslaer X. V. y cols., 2012; Hazime R. y cols., 2012], la velocidad de eliminación del IMZ fue muy similar al tratamiento en ausencia de KI durante los primeros 0.5 kJ L⁻¹ (~50% de eliminación), pero posteriormente se detiene llegando solo al 60% de su eliminación tras 5 kJ L⁻¹. Este comportamiento muestra que hay una segunda etapa en la degradación de IMZ en la que los h^+ participan activamente. Además, durante la primera etapa de degradación la participación del $\bullet\text{OH}$ y h^+ es nula debido a la presencia del 2-propanol y el I⁻, por lo que la fotólisis y otras especies presentes en la mezcla contribuyen a la degradación del IMZ. Con el fin de corroborar este comportamiento, se realizaron otros experimentos añadiendo 601 mg L⁻¹ de 2-propanol (secuestrador de radicales $\bullet\text{OH}$) y 6,64 mg L⁻¹ de Tiron (véase apartado 4.4.2, secuestrador de $\bullet\text{OH}$ y $\text{O}_2^{\bullet-}$). Como se muestra en la figura 5.18, la presencia de Tiron afecta la degradación del IMZ drásticamente, ya que después del primer periodo de radiación solo el 20% fue eliminado. Esta bajada de concentración se le atribuye a la suma de la adsorción y fotólisis del compuesto, ya que después la reacción de degradación se detiene. Probablemente, cuando el O_2 es secuestrado por la presencia de Tiron, se inhibe la generación del radical $\text{O}_2^{\bullet-}$ (ver figura 1.10), así como las reacciones que implican un fotosensibilizador para la formación del $^1\text{O}_2$ (reacciones 5.7-5.9), por lo que al inhibir la formación de ambas especies reactivas la degradación del IMZ se ve afectada [Kuo W. S. y cols., 2008].



5.4.1.3 Degradación del ACP.

La figura 5.19 muestra la concentración normalizada con respecto a Q_{UV} bajo diferentes condiciones de reacción. En el tratamiento fotocatalítico con TiO_2 inmovilizado sobre esferas de vidrio, el ACP se degrada un 36% una vez alcanzada una Q_{UV} de 5.5 kJ L⁻¹, sin

embargo, cuando se añade 601 mg L⁻¹ de 2-propanol la degradación del ACP es nula. Esta inhibición en la degradación del ACP indica que la degradación del ACP es debida principalmente a la vía radicalaria mediante •OH. Guzsvany y cols., propusieron que el ACP se degrada por reacción con el •OH a una constante de $k_{OH}=5\times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [Dell'arciprete M. L. y cols., 2009; Guzsvany V. J. y cols., 2009].

Por otro lado, el efecto de la presencia o ausencia de los otros plaguicidas se muestra también en la figura 5.19. Tal y como se observa, cuando el tratamiento fotocatalítico se lleva a cabo en presencia de los otros dos plaguicidas (TBZ e IMZ), se obtiene una degradación del 56% tras alcanzar la misma Q_{UV} que en su degradación individual (5.5 kJ L⁻¹), indicando que la presencia de los otros dos plaguicidas tiene un efecto positivo. Este efecto puede ser debido a la formación de intermedios y/o especies reactivas que se generan durante la degradación del TBZ e IMZ. La figura 5.19 muestra que durante los primeros minutos de reacción (hasta el primer kJ L⁻¹ de energía UV acumulada), la degradación del ACP fue prácticamente la misma en presencia o ausencia del TBZ e IMZ, sin embargo, la bajada inmediatamente posterior coincide con la Q_{UV} necesaria para degradar buena parte del TBZ (Fig. 5.17) e IMZ (Fig. 5.18). Durante la degradación del TBZ y/o IMZ se deben formar especies reactivas producto de la degradación fotocatalítica y/o fotólisis que favorecen la degradación del ACP. En este sentido, diversos autores han publicado que el TBZ puede ser fotoexcitado a su estado triplete, el cual puede transferir energía al oxígeno formando oxígeno singlete. La formación de esta especie reactiva del oxígeno (ROS) puede favorecer la degradación del ACP [Murthy N. B. K. y cols., 1996; Pavel B. y cols., 2012].

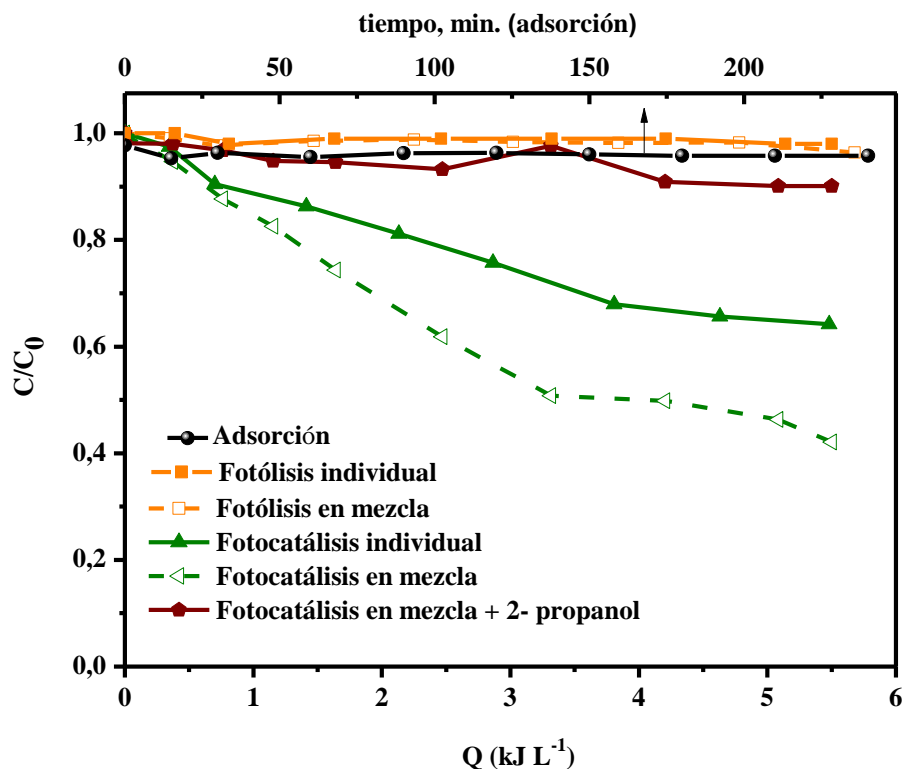


Figura 5. 19. Adsorción, fotólisis y degradación fotocatalítica de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de ACP individualmente y en la mezcla con el resto de plaguicidas. Influencia de la presencia/ausencia de 2-propanol (secuestrador de radicales hidroxilo).

5.4.2 Evaluación de la eficiencia fotocatalítica de la adición de un aceptor de electrones (H_2O_2).

Con objeto de mejorar la eficiencia en la degradación fotocatalítica de la mezcla de plaguicidas seleccionada en efluente real de EDAR mediante TiO_2 inmovilizado sobre esferas de vidrio, se llevó a cabo el estudio de la adición de un aceptor de electrones como es el caso del peróxido de hidrógeno. La figura 5.20, 5.21 y 5.22 muestran la degradación fotocatalítica de la mezcla de plaguicidas incluyendo la adición de H_2O_2 en tres concentraciones crecientes: 100, 200 y 500 mg L^{-1} . Como se puede ver en la figura 5.20, la adición de cuatro dosis de 100 mg L^{-1} de H_2O_2 generó un efecto sinérgico con el TiO_2 inmovilizado en las esferas de vidrio. Como se observó anteriormente en la figura 5.15, la degradación del IMZ solo con TiO_2 inmovilizado, requirió una Q_{UV} de 30 kJ L^{-1} para degradar el 70% de la concentración inicial usando como matriz agua real de efluente de EDAR. Cuando se añade H_2O_2 se observa en la figura 5.20, que la degradación del IMZ

en agua real de efluente de EDAR, es del 100% a una Q_{UV} de $12,5 \text{ kJ L}^{-1}$, requiriendo dos dosis de 100 mg L^{-1} de H_2O_2 cada una.

En la figura 5.20 también se observa que la degradación del TBZ se vio favorecida con la adición de H_2O_2 , ya que anteriormente se obtuvo una degradación del 10% en agua real de efluente de EDAR con una Q_{UV} de 45 kJ L^{-1} utilizando TiO_2 inmovilizado, sin embargo al añadir cuatro dosis de 100 mg L^{-1} H_2O_2 , se obtiene un 87% de degradación con una Q_{UV} de 27 kJ L^{-1} . La degradación del ACP añadiendo cuatro dosis de 100 mg L^{-1} de H_2O_2 alcanzó un 35% a una Q_{UV} de 45 kJ L^{-1} , mientras que cuando se usó solo el TiO_2 inmovilizado, su degradación fue menor del 10% a una Q_{UV} de 45 kJ L^{-1} . En este caso se observa que el ACP es un compuesto altamente recalcitrante muy difícil de ser degradado por las especies fotorreactivas formadas en el medio acuoso.

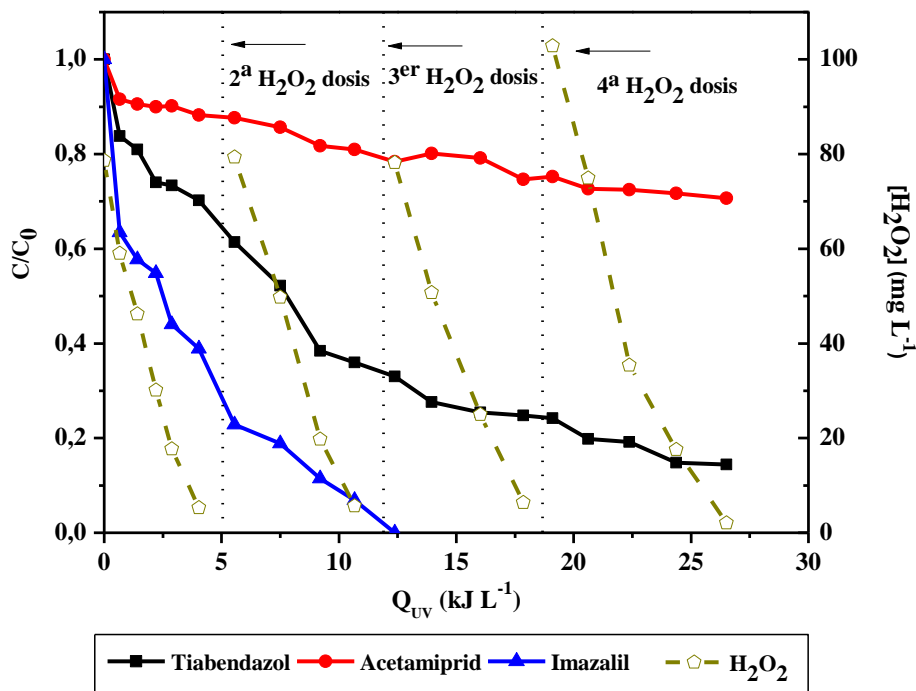


Figura 5. 20. Degradación de la mezcla de plaguicidas en agua real de efluente EDAR, 4 dosis de 100 mg L^{-1} de H_2O_2 , $\text{pH}_i= 8,0$, $\text{DOC}_i=29,5 \text{ mg L}^{-1}$.

Como se describió anteriormente, el par e^-/h^+ se genera cuando el TiO_2 es irradiado con una longitud de onda $390 \text{ nm} > \lambda > 300 \text{ nm}$. De este modo, el catalizador puede reaccionar con el agua y formar los radicales hidroxilo. Numerosos autores han descrito que la combinación de $\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ tiene un efecto sinérgico en la degradación de

contaminantes en medio acuoso [Melián E. P. y cols., 2013; Khue D. N. y cols., 2013; Tizaoui C. y cols., 2011]. Además, el H_2O_2 es mejor aceptor de electrones que el oxígeno y puede reaccionar con los electrones de la banda de conducción y con los aniones superóxido para generar radicales hidroxilo:



Otra ruta para la generación de radicales es la fotólisis del H_2O_2 , sin embargo, este proceso (reacción 5.12) se lleva a cabo a $\lambda < 300$ nm con una máxima absorción en 220 nm [Melián E. P. y cols., 2013].



La dosis adecuada de H_2O_2 evita la recombinación del par e^-/h^+ y favorece la eliminación de los contaminantes orgánicos en baja concentración presentes en el efluente de agua municipal tratada [Prieto-Rodríguez L. y cols., 2012].

La figura 5.21 muestra la degradación fotocatalítica en efluente real de EDAR de la mezcla de plaguicidas añadiendo tres dosis de $200 \text{ mg L}^{-1} H_2O_2$. Cabe destacar que se obtuvieron resultados similares al añadir 600 mg L^{-1} de H_2O_2 en dosis de 200 mg L^{-1} , que cuando se realizaron cuatro adiciones de 100 mg L^{-1} de H_2O_2 (total de 400 mg L^{-1} de H_2O_2).

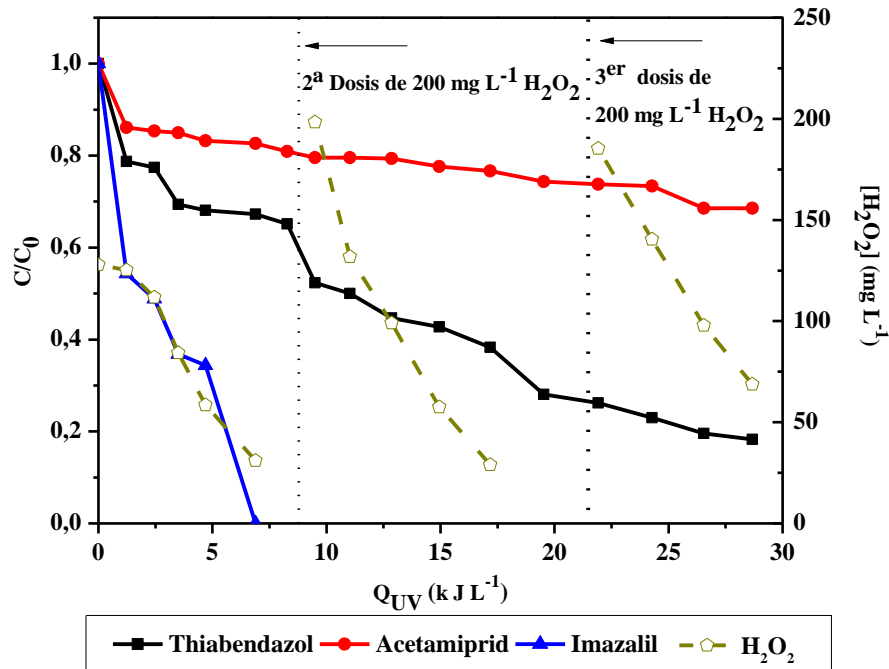


Figura 5. 21. Degradación de la mezcla de plaguicidas en agua real de efluente de EDAR. 4 dosis de 200 mg L^{-1} de H_2O_2 , $\text{pH}_i= 8,1$, $\text{DOC}_i=25,2 \text{ mg L}^{-1}$.

La figura 5.22 muestra la degradación de la mezcla de plaguicidas añadiendo dos dosis de 500 mg L^{-1} de H_2O_2 . Como se puede observar la degradación de la mezcla de plaguicidas se mantiene prácticamente en el mismo porcentaje que en los casos previos a pesar de incrementar la concentración final de peróxido de hidrógeno añadido. Malato y cols., determinaron que cuando la concentración molar de H_2O_2 es más alta que la concentración molar de la materia orgánica (en exceso), la adsorción de la materia orgánica en la superficie del catalizador compite con la adsorción del H_2O_2 disminuyendo la eficiencia global del tratamiento. Mientras que, cuando la concentración expresada en molaridad de la materia orgánica es más alta que la del H_2O_2 , la degradación no se ve afectada por la adsorción del H_2O_2 en la superficie del catalizador y los radicales hidroxilo se generan eficientemente como lo muestran las reacciones 5.10 y 5.11 [Malato S. y cols., 1998]. En este sentido, la figura 5.22 muestra que una dosis de 500 mg L^{-1} de H_2O_2 es suficiente para eliminar el 100% de IMZ tras alcanzar una energía UV acumulada de 5 kJ L^{-1} , un 87% de TBZ y un 40% del ACP tras una Q_{UV} de 27.5 kJ L^{-1} . De acuerdo con estos resultados, la dosis de 500 mg L^{-1} puede considerarse como la más apropiada para mejorar la eficiencia del tratamiento de la mezcla de plaguicidas mediante fotocátalisis con TiO_2 inmovilizado sobre esferas de vidrio.

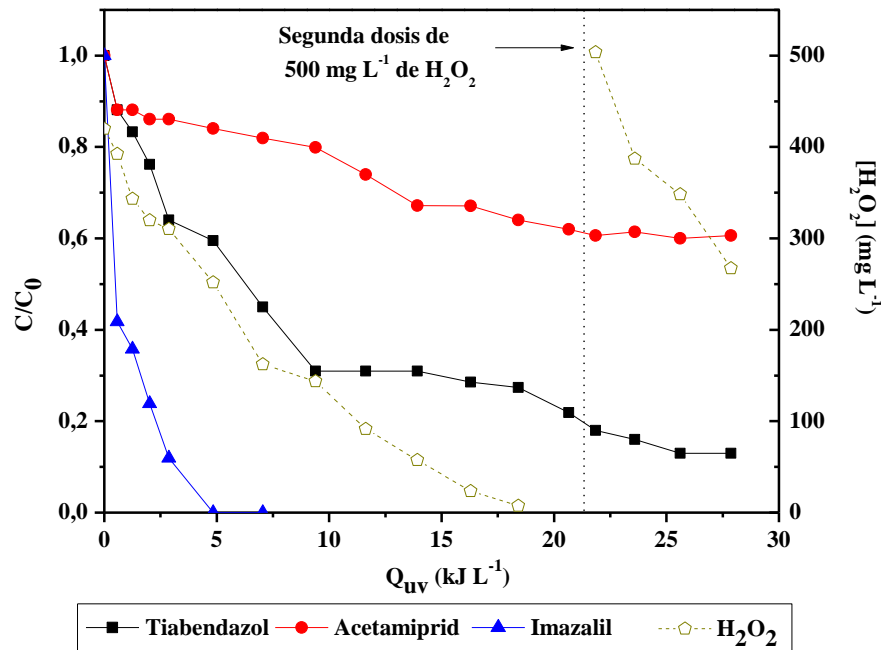


Figura 5. 22. Degradación de la mezcla de plaguicidas en agua real de efluente EDAR. 2 dosis de 500 mg L⁻¹ de H₂O₂, pH_i= 7,8, COD_i=25,4 mg L⁻¹.

5.5 Tratamiento biológico mediante RLF.

En este apartado se presentan y discuten los resultados obtenidos en el estudio de la aplicación de un tratamiento biológico avanzado basado en un reactor de lecho fijo para la depuración del agua residual generada en la empresa Cítricos del Andarax (ver apartado 4.1.6).

5.5.1 Fraccionamiento de la DQO del agua residual procedente del procesado de cítricos y verduras.

El fraccionamiento de la DQO nos da información acerca del grado de biodegradabilidad del agua a tratar. El equipo utilizado fue un respirómetro modelo BM-Advance de SURCIS (ver sección 4.4.), los fangos activos usados para este estudio provenían del tratamiento secundario de la EDAR de El Toyo (Almería) y fueron también empleados en la inoculación del sistema RLF. En primer lugar se realizó el estudio de la DQO_b

(rápidamente biodegradable) a partir de un ensayo de respirometría alimentando 30 mL de agua residual de Cítricos del Andarax filtrada, resultando un 9% de la DQO_T . El mismo ensayo de respirometría con 30 mL del efluente sin filtrar dio un valor de DQO lentamente biodegradable de un 15% respecto de la DQO_T . La diferencia de porcentaje entre ambas muestras se atribuye a la fracción particulada de la DQO [Karahan Ö. y cols., 2008]. A partir de dichos bio-ensayos se calculó un valor de DQO_b/DQO_T de 0,29, lo que se traduce en una elevada biodegradabilidad indicando la elevada viabilidad de adaptación de un fango activo procedente de una EDAR municipal al agua residual de Cítricos del Andarax (agua residual industrial, ARI).

5.5.2 Acondicionamiento del RLF.

Durante la fase de acondicionamiento y adaptación del RLF al efluente industrial procedente de Cítricos del Andarax (sección 4.7.2), la población microbiana que formaba parte del fango activo procedente de la EDAR sufrió cambios importantes relativos a las nuevas necesidades de eliminación de carga orgánica y de nutrientes de acuerdo con las características físico-químicas específicas de dicho efluente industrial. Antes del inicio de la fase de acondicionamiento y tras la adhesión completa de la biomasa sobre los soportes, se observaron comunidades microbiológicas características de las EDAR municipales. Durante la fase de acondicionamiento y adaptación de los fangos activos, se observó la presencia abundante de nematodos (Fig. 5.23 A), estos bioindicadores están presentes en mayor abundancia en las plantas de tratamiento de aguas residuales municipales durante los meses de verano y cuando se tratan bajas concentraciones de COD [Bergtold M. y cols., 2007; Bassin J. P. y cols., 2012]. También se encontró una gran cantidad de *Euglypha sp.* (Fig. 5.23 B), de acuerdo con Fernandes y cols., este microorganismo indica un sistema de operación con baja carga orgánica, nitrificación y suficiente aireación [Fernández H. y cols., 2013]. Por otro lado, en los recuadros rojos de ambas figuras (Fig. 5.23) se observa la morfología del fango, éste presenta una estructura compacta, de forma regular, además se observa la presencia de bacterias dispersas.

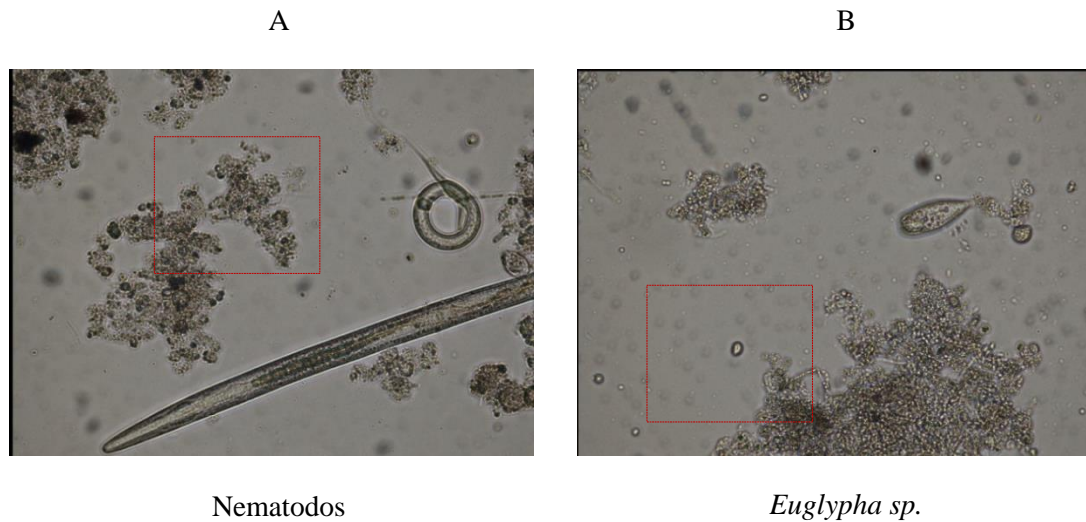


Figura 5. 23. Metazoos y tecamebas observados en la fase de adaptación a 400x en campo claro in vivo.

La figura 5.24 muestra los diferentes ciclos realizados para lograr la adaptación de la población microbiana al efluente industrial. Esta etapa duró 19 días, momento en el cual el RLF era alimentado completamente con ARI. El COD inicial pasó de 62 mg L^{-1} (ciclo 1) a 1186 mg L^{-1} (ciclo 6) (Fig. 5.24). Como se puede observar en la gráfica, la eliminación del COD en todos los ciclos estuvo entre el 92% y el 97% para tiempos de residencia de uno a cinco días, respectivamente. Con respecto al oxígeno disuelto, los valores estuvieron entre $1 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ al iniciar la alimentación y $10 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ después de consumir el sustrato.

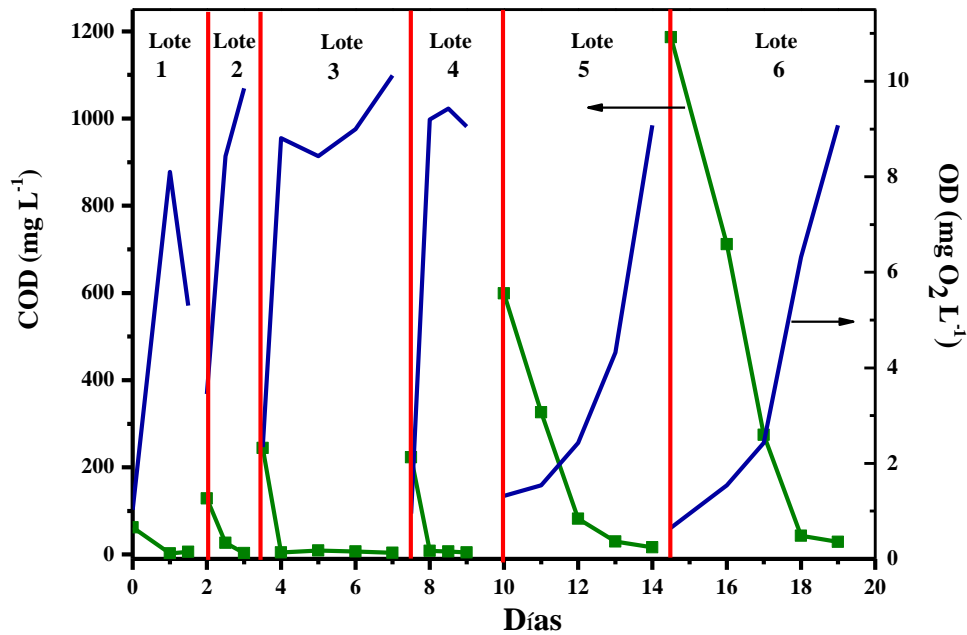


Figura 5. 24. Acondicionamiento del sistema RLF con adiciones de ARI para obtener crecientes concentraciones iniciales de COD.

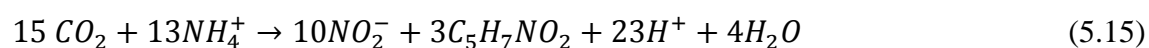
Durante el período de acondicionamiento también se observaron cambios en las concentraciones de aniones y cationes (tabla 5.2). La modificación significativa de la concentración de aniones y cationes en un sistema biológico es un factor crítico ya que puede afectar negativamente a la población microbiana presente en el reactor [Aguado D. y cols., 2006]. En este sentido es importante conocer, por ejemplo, que el azufre está presente en los aminoácidos, como cisteína y metionina, y también que forma parte de diversas vitaminas, incluyendo tiamina, biotina y de algunos ácidos lipídicos. El potasio (K^+) es necesario para la actividad de diversas enzimas, el magnesio (Mg^{2+}) funciona como estabilizador de ribosomas, membranas y ácidos nucleicos, también se requiere para la actividad de diversas enzimas. El calcio (Ca^{2+}) estabiliza la pared celular microbiana [Madigan M. y cols. 2011].

Tabla 5.2. Variación de concentración de aniones y cationes dentro del RLF antes y después de la fase de adaptación.		
Iones /Cationes	Inicio	Final
Sulfatos (mg SO₄²⁻ L⁻¹)	108,2	5179,4
Cloruro (mg Cl⁻ L⁻¹)	20,4	734,5
Sodio (mg Na⁺ L⁻¹)	97,8	2454,3
Potasio (mg K⁺ L⁻¹)	5,4	46,1
Magnesio (mg Mg²⁺ L⁻¹)	9,4	144,8
Calcio (mg Ca²⁺ L⁻¹)	2,2	93,2

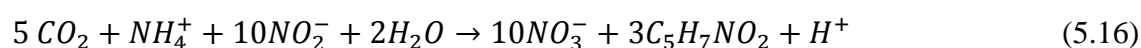
Durante la fase de acondicionamiento también se estudió la evolución del nitrógeno total (NT) así como el desarrollo de los procesos de nitrificación y desnitrificación, en caso de darse. El proceso de nitrificación es llevado a cabo por un grupo de microorganismos mayoritariamente autótrofos y ocurre en dos pasos. El primero se lleva a cabo con bacterias conocidas como *Nitrosomonas* y *Nitrosococcus* que se encargan de la oxidación de amonio a nitrito (reacción. 5.13). Seguido de un segundo paso realizado por las bacterias *Nitrobacter* que oxidan el nitrito a nitrato (reacción 5.14) [Henze M. y cols., 2000].



La mayoría de las bacterias nitrificantes son autótrofas, por lo que utilizan el CO₂ o bien el bicarbonato (HCO₃⁻) como fuente de carbono durante el proceso de síntesis celular; para esto los microorganismos reducen el CO₂ a través de la oxidación del nitrógeno (reacción 5.15) [Henze M. y cols., 2000].



Para la oxidación de nitrito:



Por otro lado, la mayoría de las bacterias desnitrificantes son heterótrofas, aunque algunas pueden crecer autotróficamente con hidrógeno y CO_2 , con compuestos sulfurados reducidos, o con compuestos de arsénico reducidos entre otros. Este proceso tiene lugar en condiciones anóxicas principalmente.

En la figura 5.25 se muestra la evolución de la concentración del NT, nitrógeno procedente de amonio, nitrato y nitrito, durante la fase de acondicionamiento del RLF. Este gráfico da una idea del grado de consecución del proceso de nitrificación en cada momento. Se observa que una vez iniciada la oxidación del COD (Fig.5.24) comienza también el descenso en la concentración de amonio y la aparición de nitrato (producto final de la nitrificación). Es importante destacar cómo una vez que el RLF es alimentado completamente con ARI se comienza a detectar una pequeña acumulación de nitrito y amonio que indica que el proceso de nitrificación no se está llevando a cabo de forma completa.

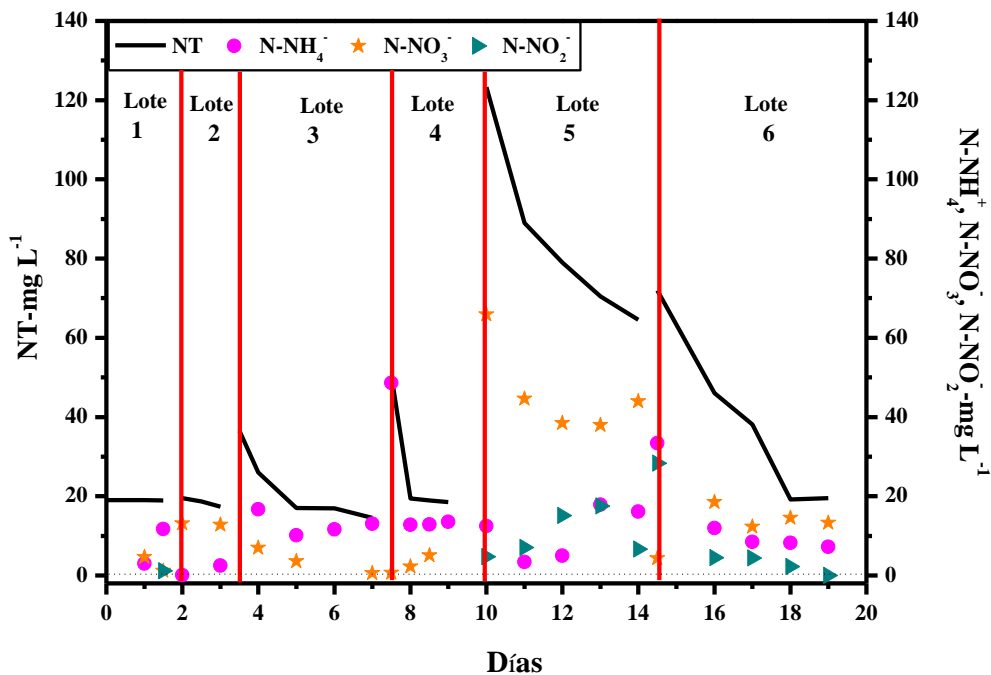


Figura 5. 25. Eliminación de NT presente en el agua residual de la planta de Cítricos del Andarax y formación de las especies N-NH_4^+ , N-NO_3^- y N-NO_2^- .

El periodo de acondicionamiento concluyó en el lote 6, cuando se introdujo el agua residual de la planta de Cítricos sin realizar dilución, es decir con un COD de 1186 mg L^{-1} . Como se puede ver en la figura 5.24 el tiempo de residencia fue de 5 días para eliminar el 97% del COD inicial y un 50% del NT inicial.

5.5.3 Tratamiento en modo de operación discontinuo del RLF.

Una vez que los fangos del RLF se adaptaron al agua residual industrial, se realizaron una serie de tratamientos en modo discontinuo con la finalidad de encontrar la capacidad máxima de tratamiento de este sistema bajo dicho modo de operación además de intentar una disminución en el tiempo de residencia. Durante esta etapa se observó la presencia de diversos bioindicadores que típicamente se suelen encontrar en sistemas de tratamiento de aguas residuales industriales. La figura 5.26 muestra la presencia de abundantes ciliados nadadores libres, rotíferos y protozoos como *Arcella sp.* La presencia de protozoos favorece la clarificación y reducción de la demanda biológica de oxígeno del agua a tratar, la presencia de estos microorganismos en elevada concentración indican que el influente a tratar tiene una carga elevada de COD. La *Arcella sp.*, se desarrolla donde tienen lugar procesos de nitrificación. Los rotíferos indican un sistema estable y con alta concentración de oxígeno disuelto, y son capaces de metabolizar partículas sólidas [Lapinski J. y cols., 2003; Sasahara T. y cols., 1983; Al-shahwani S. M. y cols., 1991].

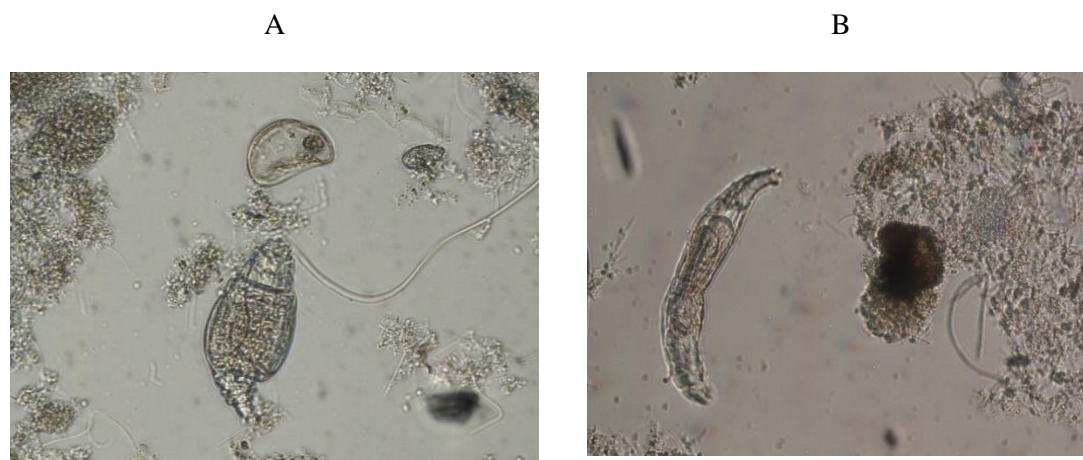


Figura 5. 26. A) Rotífero y *Arcella sp.* B) Rotífero clase Digononta. 40 x in vivo.

La figura 5.27 muestra la evolución del COD y el OD durante el tratamiento en modo de operación discontinuo del RLF. Como se observa, el COD inicial del ARI fue variable en todos los lotes, siendo el lote 7 el que presentó mayor carga orgánica. Al igual que en la figura 5.24, en la figura 5.27 se observa una caída inicial del OD para cada lote, que comienza a recuperarse una vez eliminado más del 70% del COD inicial. La oxidación

del 82% del COD inicial requirió un tiempo de residencia de 2,5-3 días (figura 5.27), como se observa, las primeras 24 horas de tratamiento se degrada entre el 40-50% del COD inicial, mientras que los siguientes días la eliminación del COD remanente se ralentiza. Este comportamiento indica claramente el momento en el que los microorganismos han eliminado la fracción orgánica rápidamente biodegradable del efluente y pasan a metabolizar la particulada lentamente biodegradable [Klimiuk E. y cols., 2006].

Tras varios lotes de tratamiento en modo de operación discontinuo, se calculó la capacidad máxima de tratamiento en base al COD del reactor biológico por unidad de volumen ocupado por los soportes (K1 AnoxKaldnes), ya que se trata de un sistema de lecho fijo. Para ello se utilizó la ecuación 5.17:

$$mg \text{ de COD } h^{-1} L^{-1} = \frac{\frac{COD_{Inial} - COD_{Final}}{\text{Tiempo de consumo del TOC inicial}}}{\text{Volumen ocupado por los soportes}} \quad (5.17)$$

La capacidad máxima de tratamiento encontrada tras 7 lotes de operación fue de 0,55 mg de COD $h^{-1} L^{-1}$ (ocupado por soportes tipo K1).

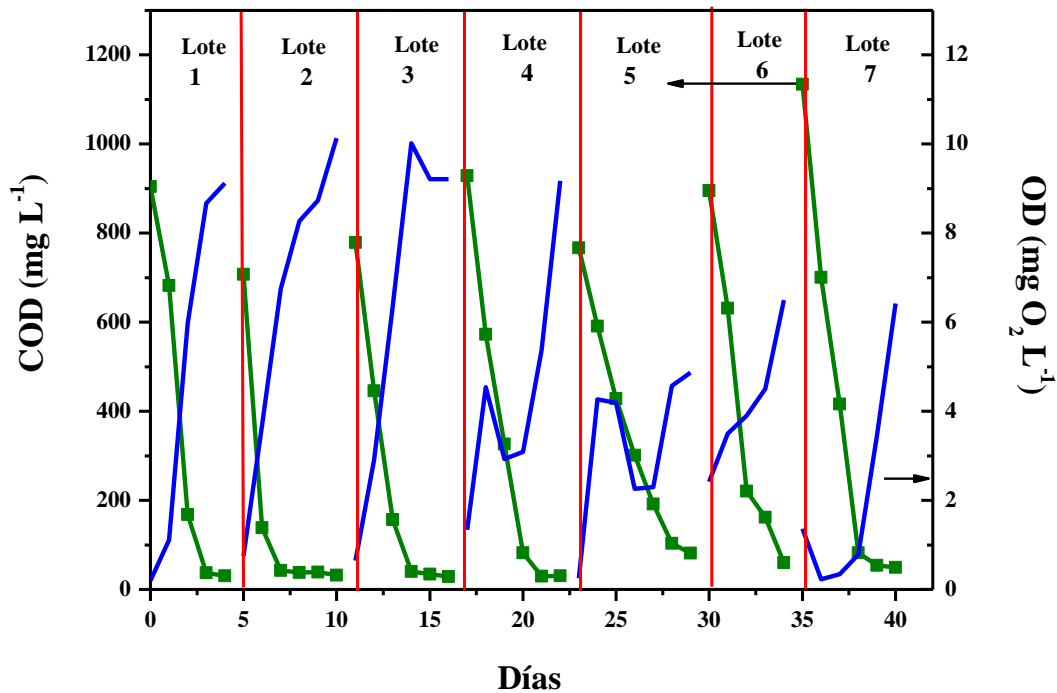


Figura 5. 27. Evolución del COD y OD durante el tratamiento de ARI en el RLF en modo de operación discontinuo.

El sistema RLF es un sistema que tiene micro-zonas anóxicas en la parte interna y externa de los soportes (biofilm) debido a su configuración, pues los difusores de aire dentro del RLF se ubican en la parte baja y central de la columna, lo que ocasiona que el aire se difunda principalmente en la parte central de la columna a través de los soportes (ver figura 4.13 y 4.14). Por lo tanto, la difusión del aire no es completamente homogénea, apareciendo dichas micro-zonas anóxicas, las cuales favorecen que los procesos de desnitrificación también tengan lugar dentro de este sistema que, sin embargo, se caracteriza por mantener aireación continua [Holman J. B. y cols., 2005].

La figura 5.28 muestra la evolución del NT y de las especies inorgánicas nitrogenadas en el efluente del RLF. En general, tras 2,5-3 días de tiempo de residencia, se observó una reducción del NT del 77%, generándose, a su vez especies inorgánicas nitrogenadas. La capacidad máxima de nitrificación fue de 0,10 mg de $N-NH_4^+$ $h^{-1} L^{-1}$ (ocupado por soportes tipo K1), este valor indica que el proceso de nitrificación se da lentamente. Como se describió anteriormente, los procesos de nitrificación comienzan cuando la eliminación del COD es ya avanzada, ya que durante su eliminación se generará CO_2 que será utilizado por las bacterias nitrificantes autótrofas para la oxidación del amonio a nitrato (reacciones 5.11 y 5.12). Los procesos de nitrificación requieren mayores tiempos de residencia, así como, en ocasiones, una fuente adicional de carbono orgánico para completar la oxidación de amonio a nitrato. En este sentido, la figura 5.28 muestra la evidencia de que dicha oxidación fue incompleta. Para que los procesos de nitrificación se lleven a cabo por las bacterias autótrofas oxidantes de amonio es necesario un pH de 7.5-8.5 [Ghafari S. y cols., 2010]. Durante los procesos de nitrificación se reduce la alcalinidad del agua; la ecuación 5.13 muestra el primer paso en el que la alcalinidad influye en el proceso. Se observa que por cada mol de $N-NH_4^+$ se genera un mol de $N-NO_2^-$, por lo que se consumen 2 mol de HCO_3^- que corresponde a 2 equivalentes de alcalinidad ($2H^+=$ cambio de alcalinidad -2). Estas reacciones son importantes ya que afectarán al pH del medio, y si se tienen pH bajos (menores a 7.5) los procesos de nitrificación se ralentizan o bien se pueden inhibir completamente si el pH está por debajo de 6. En este sentido, el pH del tratamiento en RLF se mantuvo en un rango de 6.8-7.3, por lo que los procesos de nitrificación pudieron verse limitados tanto por la disminución de la relación C/N como por una ligera disminución en el pH, requiriéndose finalmente mayores tiempos de residencia para completar la oxidación de nitrito a nitrato [Campos J. L. y cols., 1999].

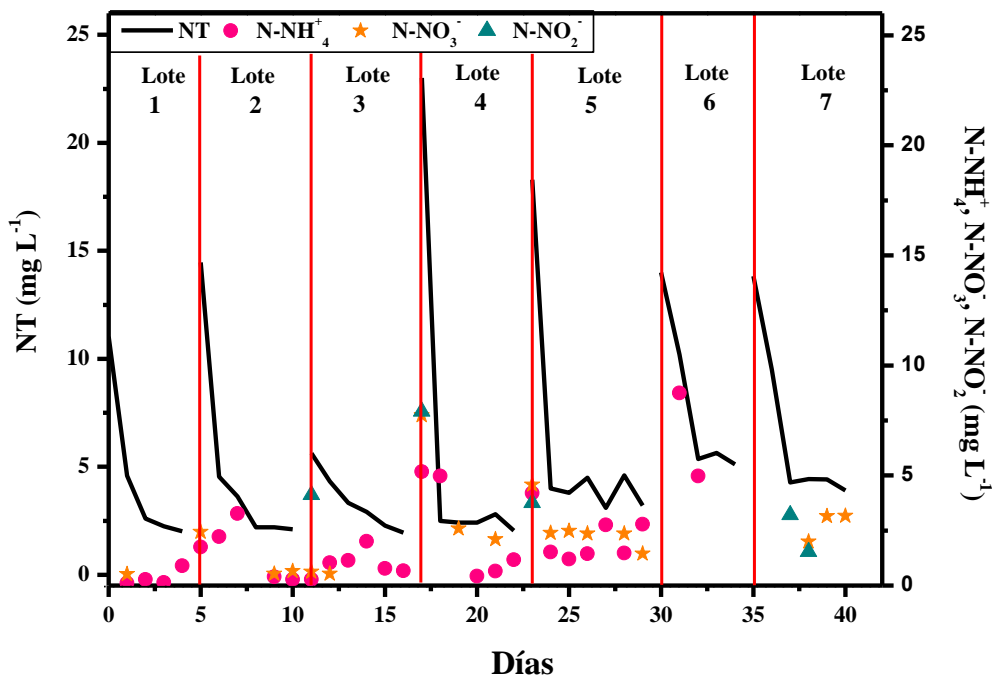


Figura 5. 28. Eliminación del nitrógeno total y evolución de N-NH_4^+ , N-NO_3^- , N-NO_2^- durante el tratamiento en RLF en modo discontinuo.

Durante el tratamiento en el RLF, también se cuantificaron los ácidos orgánicos de bajo peso molecular, como se puede ver en la figura 5.29 A. Los aniones de ácidos orgánicos de bajo peso molecular que se encontraron en mayor concentración fueron el glicolato, acetato, propionato y formiato. Al final del tratamiento biológico se observa que estos ácidos son degradados después de 3 días de tiempo de residencia. Otros aniones de ácidos orgánicos encontrados en menor concentración fueron el piruvato, maleato, oxalato y el ácido dicloroacético (ver figura 5.29 B). Los ácidos orgánicos de bajo peso molecular estaban presentes en el influente o bien se generaban durante la eliminación del COD, sin embargo, se observa que al final del tratamiento se elimina el 90-100% de la mayoría de estos ácidos. Collado y cols., han estudiado que estos compuestos son más fáciles de usar por los microorganismos como fuente de carbono [Collado S. y cols., 2013].

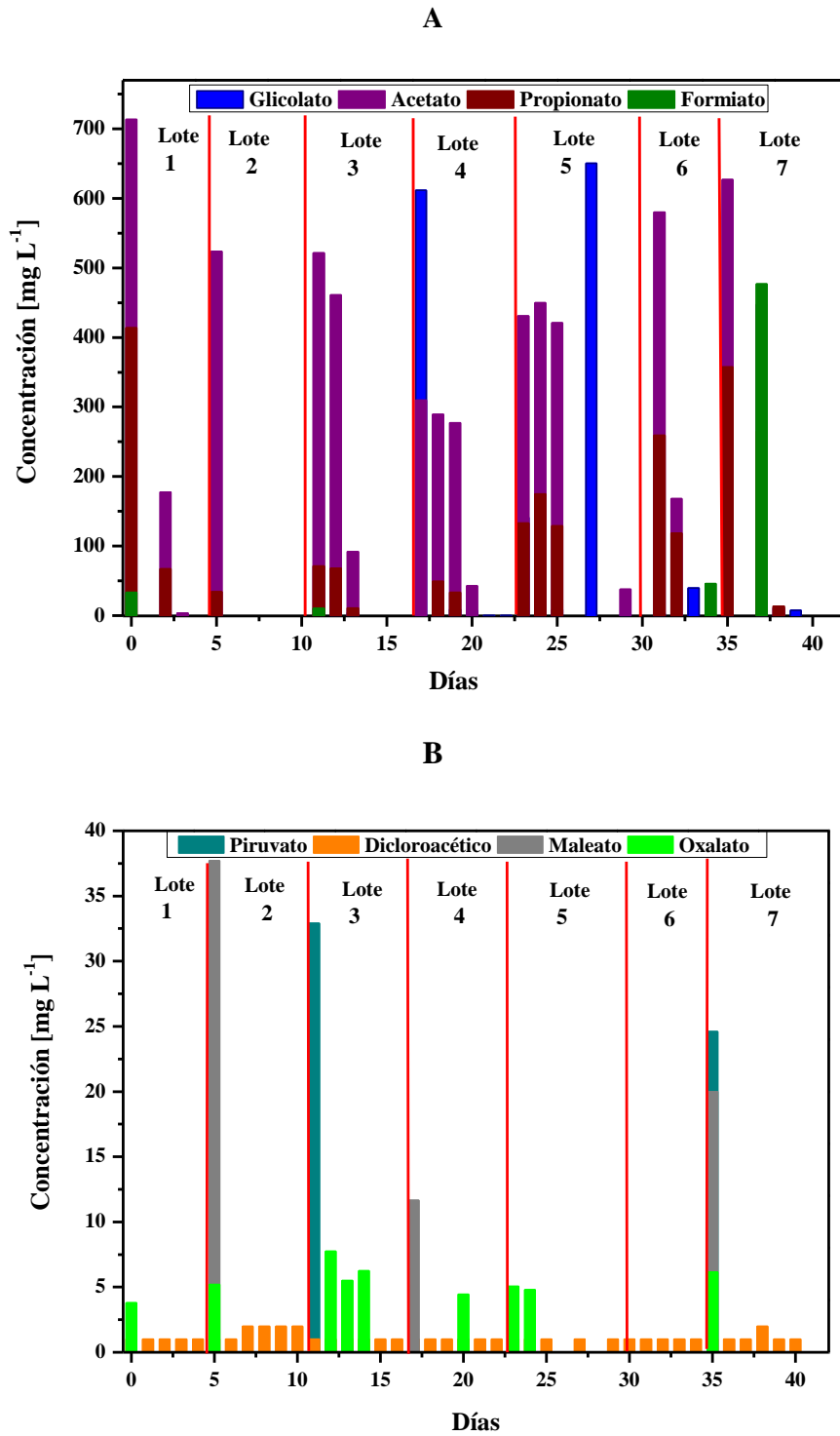


Figura 5. 29. Seguimiento de los ácidos orgánicos de bajo peso molecular en el sistema RLF en modo discontinuo.

La calidad del efluente del RLF operado en modo discontinuo se presenta en la tabla 5.3.

Tabla 5.3. Caracterización del efluente del RLF operado en modo discontinuo.	
pH	7,2
Conductividad (mS/cm)	5,8
Turbidez (NTU)	12,0
COD (mg L⁻¹)	49,1
DQO (mg.O₂ L⁻¹)	134
Nitrito (mg NO₂ L⁻¹)	0
Nitrato (mg NO₃ L⁻¹)	3,0
Amonio (mgNH₄⁺ L⁻¹)	0
Nitrógeno Total (mg N L⁻¹)	4,0
Sulfatos (mg SO₄²⁻ L⁻¹)	4261,0
Cloruro (mg Cl⁻ L⁻¹)	2532,0
Sodio (mg Na⁺ L⁻¹)	757,0
Potasio (mg K⁺ L⁻¹)	65,7
Solidos totales suspendidos (g L⁻¹)	< LD
LD: Limite de detección	

5.5.3.1 Identificación y eliminación de los plaguicidas presentes en el agua residual de Cítricos del Andarax mediante RLF en modo de operación discontinuo.

En la actualidad, la monitorización y eliminación de los microcontaminantes presentes en aguas residuales industriales durante el tratamiento biológico es un campo de investigación en desarrollo debido principalmente a la complejidad intrínseca de la matriz acuosa. Sin embargo, hay evidencia de que la mayoría de estos compuestos no son eliminados eficazmente, por lo que son encontrados en el efluente de las EDAR [Rizzo L. y cols., 2013]. La tabla 5.4 muestra los plaguicidas detectados y cuantificados mediante la técnica LC-MS/MS en el influente y efluente, cuando se operó el sistema RLF en modo discontinuo. Algunos autores han observado que la eliminación de los plaguicidas por medio de tratamientos biológicos dependerá de las características fisicoquímicas de cada compuesto, así como del agua residual que los contenga, ya que la presencia de otros compuestos orgánicos e inorgánicos (solventes, surfactantes, etc.) puede afectar de

diferente modo a la interacción del contaminante con el fango activo [Peña A. y cols., 2011]. También se ha encontrado que la estructura química del compuesto determina su biodegradabilidad y biodisponibilidad [Rojas R. y cols., 2013]. En este estudio se observó que el ACP, TBZ, CBZ, IMD y PMB mostraron mayor resistencia en su degradación (ver tabla 5.4). Algunos autores han descrito que estos plaguicidas son muy persistentes tanto en el medio ambiente como en el tratamiento con procesos convencionales biológicos [Boudina A. y cols., 2003]. Por otro lado, se observó la degradación parcial o completa de algunos de los plaguicidas detectados, siendo el orden de degradación: IMZ>PIR>TBZ>PCZ>DMT. Nguyen y cols., determinaron que los compuestos que tienen grupos funcionales con un fuerte efecto de aceptor de electrones (como cloro, grupos amida y grupos nitro) son más resistentes a los tratamientos biológicos, mientras que la eliminación dentro del sistema de los compuestos que tienen tanto donadores como aceptores de electrones puede variar dependiendo del número y del tipo de grupos funcionales que actúen como aceptores de electrones. En el presente estudio los compuestos encontrados contienen tanto grupos aceptores de electrones como grupos donadores de electrones (ver anexo I) [Nguyen L. N. y cols., 2012]. En este sentido, se observa que los compuestos más recalcitrantes como el ACP y el PMB cuentan con grupos funcionales aceptores de electrones, mientras que TBZ, CBZ e IMD tienen ambos tipos de grupos funcionales donadores y aceptores de electrones. Algunos compuestos degradados en mayor porcentaje como el IMZ y el PCZ, tienen grupos funcionales, como el éster, que podrían facilitar la hidrólisis enzimática por medio de esterasas presentes en el RLF [Stolt S. y cols., 2011].

Tabla 5.4. Plaguicidas presentes en el sistema RLF en modo de operación discontinuo.		
Plaguicidas	Influente ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Efluente ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Acetamiprid (ACP)	0,024	0,061
Tiabendazol (TBZ)	0,047	0,043
Imazalil (IMZ)	12,900	0,176
Carbendazim (CBZ)	0,011	0,013
Dimetoato (DMT)	0,007	0,006
Imidacloprid (IMD)	0,020	0,029
Procloraz (PCZ)	0,006	0
Pirimetamil (PIR)	1,010	0,235
Pirimicarb (PMB)	0,002	0,002

5.5.3.2 Combinación de RLF con tratamiento terciario mediante fotocátalisis solar con TiO_2 inmovilizado en esferas de vidrio.

El efluente del RLF operado en modo discontinuo (ver tabla 5.4) fue tratado con TiO_2 inmovilizado en esferas de vidrio usando un foto-reactor solar tipo CPC como tratamiento terciario para la completa eliminación de los plaguicidas detectados. El grado de mineralización alcanzado tras el tratamiento fotocatalítico fue de un 46% después de $17,0 \text{ kJ L}^{-1}$ de energía UV acumulada, y la turbidez del efluente se redujo de 12,9 NTU a 3,3 NTU. La degradación de los plaguicidas a lo largo del tratamiento se muestra en la figura 5.30. El plaguicida que alcanzó un mayor porcentaje de degradación fue el PMB (88%), seguido del IMZ (74%) tras una Q_{UV} de $17,0 \text{ kJ L}^{-1}$. Otros autores han publicado que la degradación del PMB mediante fotocátalisis con TiO_2 ocurre a través de $\bullet\text{OH}$ que se generan en la superficie del catalizador junto con la contribución de los huecos de la banda de valencia [Daia K. y cols., 2013]. El IMD y el PIR alcanzaron un 54% y un 49% de degradación, respectivamente, para una misma energía acumulada de $17,0 \text{ kJ L}^{-1}$. La degradación fotocatalítica del IMD ha sido estudiada por diversos autores, los cuales han

encontrado que la degradación de este plaguicida por medio de TiO_2 bajo radiación UV-A es un proceso lento que sigue una cinética de primer orden, siendo el radical $\bullet\text{OH}$ y el oxígeno singlete las principales especies que participan en su degradación. Uno de los subproductos derivados de su degradación es el ácido 6-cloronicotínico, el cual es también uno de los sub-productos del ACP [Dell'arciprete M. L. y cols., 2009; Agüera, A. y cols. 1998]. Con respecto a la eliminación del PIR, Araña y cols., han estudiado que su degradación se realiza por oxidación directa de los huecos de la banda de valencia y que la presencia de oxígeno disuelto puede ralentizar su degradación a través de las siguientes reacciones [Araña J. y cols., 2008]:



Los plaguicidas más resistentes al tratamiento fotocatalítico fueron ACP (20% de degradación), CBZ (21% de degradación), DMT (22% de degradación) y el TBZ (23% de degradación) tras alcanzar la misma energía UV acumulada de $17,0 \text{ kJ L}^{-1}$. Con respecto a la degradación de la CBZ, Saien y cols., encontraron que su degradación es favorable a pH natural y que las especies oxidativas que participan son los radicales $\bullet\text{OH}$ y los h^+ que se forman en la superficie del catalizador. En este sentido el compuesto a pH 7 pierde el protón formando 2-aminobenzimidazole, el cual tiene una cantidad mayor de electrones, lo que hace que disminuya su adsorción en la superficie del catalizador y por lo tanto disminuye su eliminación [Saien J. y cols., 2008]. El DMT es un insecticida organofosforado poco biodegradable y tóxico, la ruta de degradación de estos compuestos es por radicales $\bullet\text{OH}$, Chen y cols., observaron que la degradación del DMT es favorable a pH alcalinos, ya que al tener una concentración mayor de iones OH^- en solución, los huecos pueden reaccionar con los iones OH^- para formar el radical $\bullet\text{OH}$ (reacción 5.20) [Chen J. Q. y cols., 2007]:



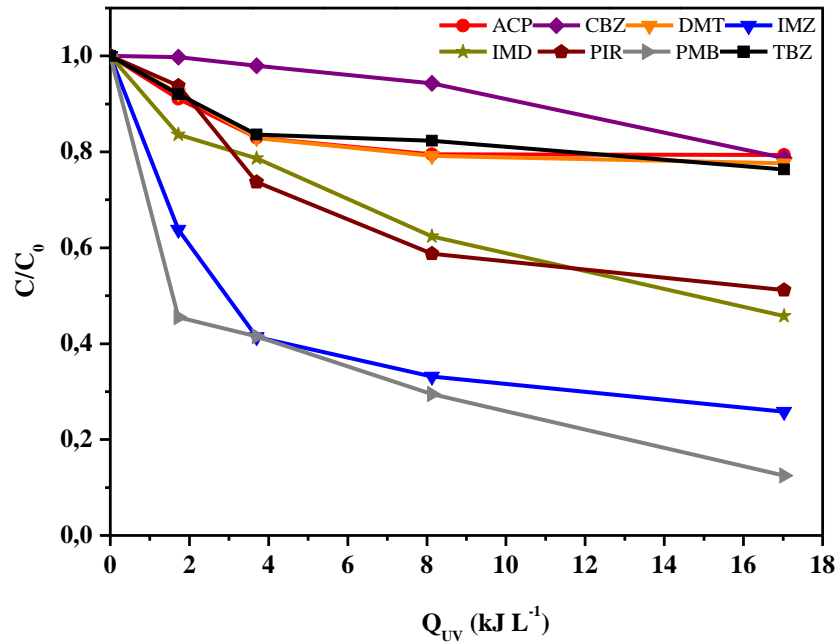


Figura 5. 30. Degradación fotocatalítica de los plaguicidas encontrados en el efluente RLF en modo de operación discontinuo con TiO₂ inmovilizado en esferas de vidrio en el foto-reactor solar tipo CPC.

Es importante destacar el efecto negativo que la presencia de otros compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en el efluente real del RLF tienen sobre la eficiencia de degradación de los plaguicidas cuando son tratados mediante fotocátalisis solar, ya que compiten por los centros activos del catalizador. Los bajos porcentajes de degradación obtenidos se pueden observar claramente en la figura 5.30. Este efecto ha sido ampliamente discutido en el apartado 5.4.

5.5.4 Tratamiento RLF en modo de operación continuo.

Una vez que se determinó la capacidad máxima de tratamiento para la operación en discontinuo del RLF, se inició la alimentación en modo continuo. El flujo de alimentación se aumentaba una vez que se sustituía el doble del volumen total del RLF, con el objetivo de asegurar haber alcanzado el estado estacionario y, por tanto, resultados fiables reproducibles. Se comenzó con un flujo de operación de 1 mL min⁻¹ (valor conservativo alcanzado durante el modo discontinuo), que corresponde a una carga de alimentación de 1052 mg COD L⁻¹. El seguimiento del COD en la corriente continua de salida se muestra

en la figura 5.31. Como se observa, a medida que se incrementa el caudal de alimentación, el valor de COD a la salida va reduciéndose hasta que llega a ser relativamente estable en valores en torno a los 25-30 mg L⁻¹, hasta el día de operación 69 en el que el flujo de alimentación era de 4,0 mL min⁻¹, que corresponde a una capacidad máxima de tratamiento de 0,60 mg de COD h⁻¹ L⁻¹ ocupado por soportes (K1).

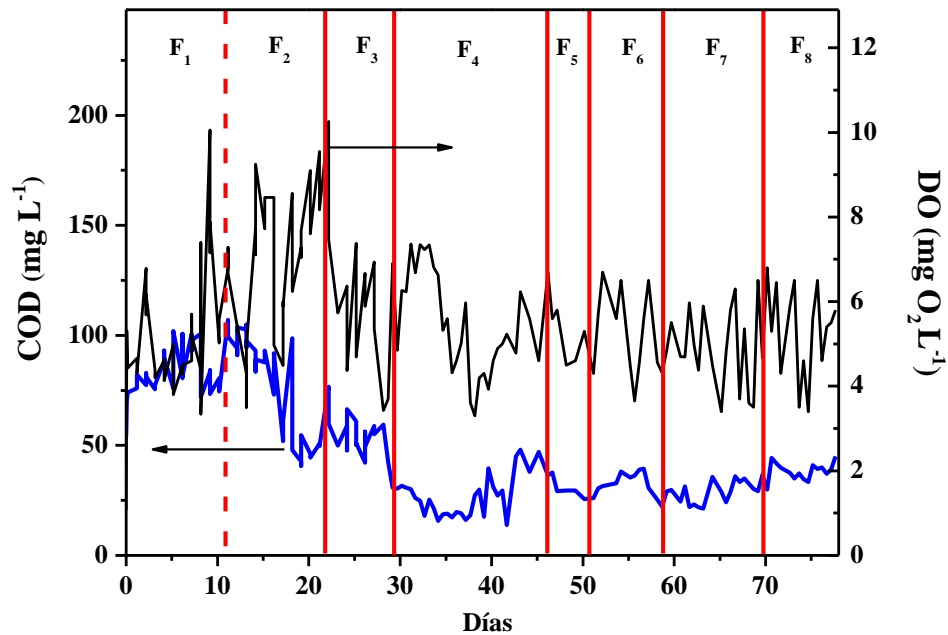


Figura 5. 31. Evolución del COD en la corriente de salida y del oxígeno disuelto en el sistema RLF en modo de operación en continuo. $F_1= 1,0 \text{ mL min}^{-1}$, $F_2= 1,7 \text{ mL min}^{-1}$, $F_3= 2,3 \text{ mL min}^{-1}$, $F_4= 2,6 \text{ mL min}^{-1}$, $F_5= 2,8 \text{ mL min}^{-1}$, $F_6= 3,0 \text{ mL min}^{-1}$, $F_7= 4,0 \text{ mL min}^{-1}$, $F_8= 4,4 \text{ mL min}^{-1}$.

Durante este periodo, además de los parámetros fisicoquímicos que indicaban la calidad del efluente tratado, se observaron diversos bioindicadores en el RLF; uno de ellos fue la presencia de amebas testáceas, *Chilodonella uncinata* (Fig. 5.32 A) y *Epistylis rotans* (Fig. 5.33 B). Madoni determinó que la presencia de amebas testáceas y *Epistylis rotans* son indicadores de buenas condiciones de depuración, además, la presencia de *Arcella sp.* se asocia con buenos niveles de OD [Madoni P., 1994]. *Chilodonella uncinata* indica que el proceso de nitrificación ocurre de forma correcta [Abraham J. B. y cols., 1997].

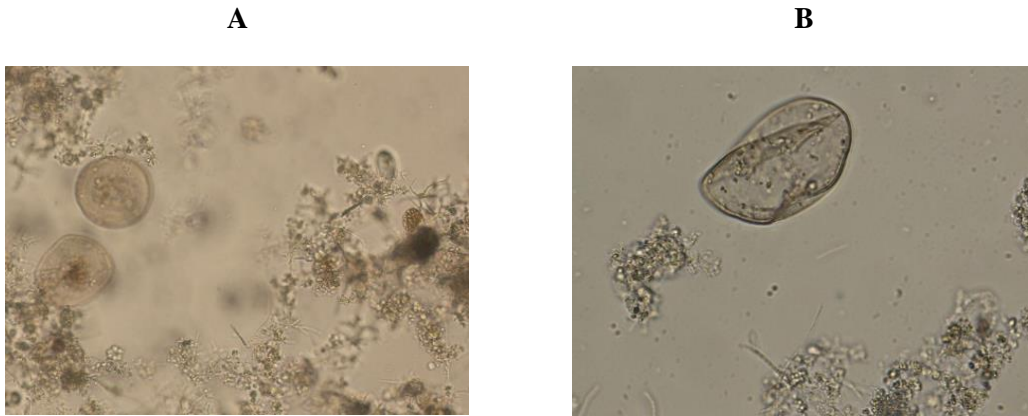


Figura 5. 32. Amebas testáceas presentes durante el tratamiento del agua residual industrial de Cítricos del Andarax en el sistema RLF en modo de operación en continuo. A) *Arcellas sp.*, B) *Arcella hemisphaerica*. 40 x in vivo.

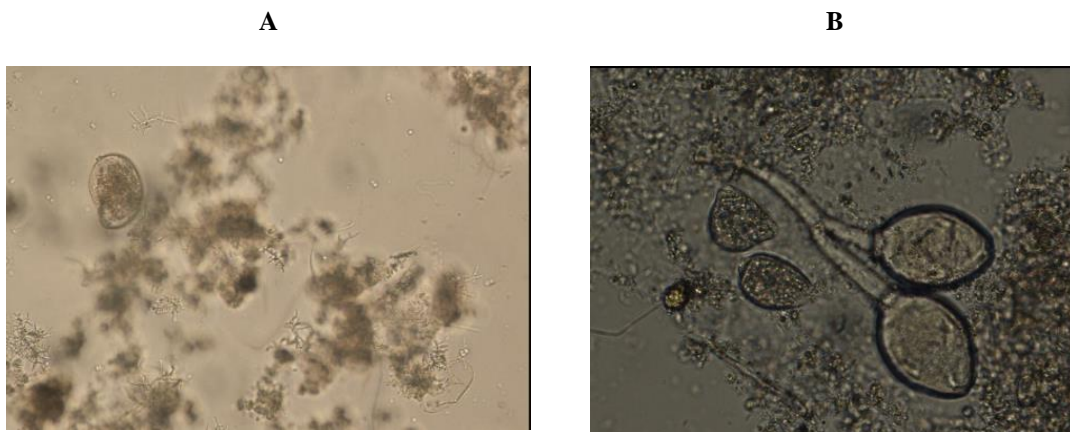
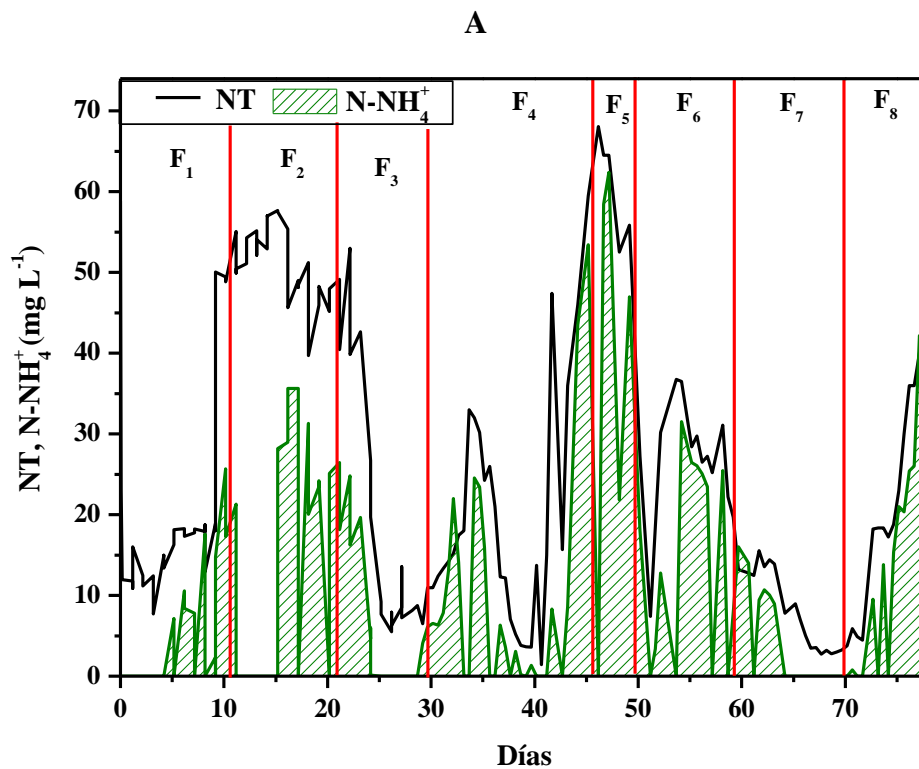


Figura 5. 33. A) Protista alveolado filofaríngeo (*Chilodonella uncinata*) y B) Ciliados períftricos (*Epistylis rotans*) presentes durante el tratamiento del agua residual industrial de Cítricos del Andarax en el sistema RLF en modo de operación en continuo. 40 x in vivo.

La eliminación del NT durante la alimentación en modo continuo se muestra en la figura 5.34. Como se observa, el balance de NT no siempre coincide con el correspondiente a las especies nitrogenadas formadas (N-NH_4^+ , N-NO_3^- , N-NO_2^-), esto se debe a que parte del nitrógeno total se encuentra formando parte de moléculas orgánicas como por ejemplo proteínas, aminoácidos, trazas de plaguicidas, etc. Por otro lado, se observa que la capacidad máxima de eliminación de NT y de nitrificación es de $0,013 \text{ mg de NT h}^{-1} \text{ L}^{-1}$ y $0,013 \text{ mg de N-NH}_4^+ \text{ h}^{-1} \text{ L}^{-1}$ ocupado por soportes (K1), respectivamente, siendo la eliminación del NT un proceso lento. El proceso de nitrificación, que ocurre en condiciones aerobias como es el caso del RLF, fue favorable para todos los caudales de alimentación ensayados llegándose a eliminar el amonio (e incluso el nitrato gracias a las zonas anóxicas presentes en el sistema) al final del período de adaptación de cada flujo.

Sin embargo, cuando el flujo en continuo se aumentó a $4,4 \text{ mL min}^{-1}$ (F_8) la eliminación del COD se mantuvo en un rango $29\text{-}40 \text{ mg L}^{-1}$, pero el NT comenzó a acumularse después de 3 días de operación hasta llegar a una concentración de 46 mg L^{-1} . También se observó la acumulación de N-NH_4^+ (38 mg L^{-1}) y N-NO_2^- (7 mg L^{-1}) (indicativo de que el proceso de nitrificación estaba siendo incompleto). Este comportamiento fue provocado por dos factores, el primero fue debido a que el influente procedente del agua residual de Cítricos del Andarax tiene una composición variable (ver tabla 4.2), dependiendo del tipo de producción en cada temporada, además, esta agua también se mezcla con el agua residual procedente de la limpieza e higienización de la maquinaria, para lo cual se utiliza una gran variedad de productos químicos. El segundo factor es el aumento del flujo de alimentación, el cual podría estar alcanzando la capacidad máxima de tratamiento desde el punto de vista de la nitrificación y la eliminación del nitrógeno bajo las condiciones de operación del RLF.



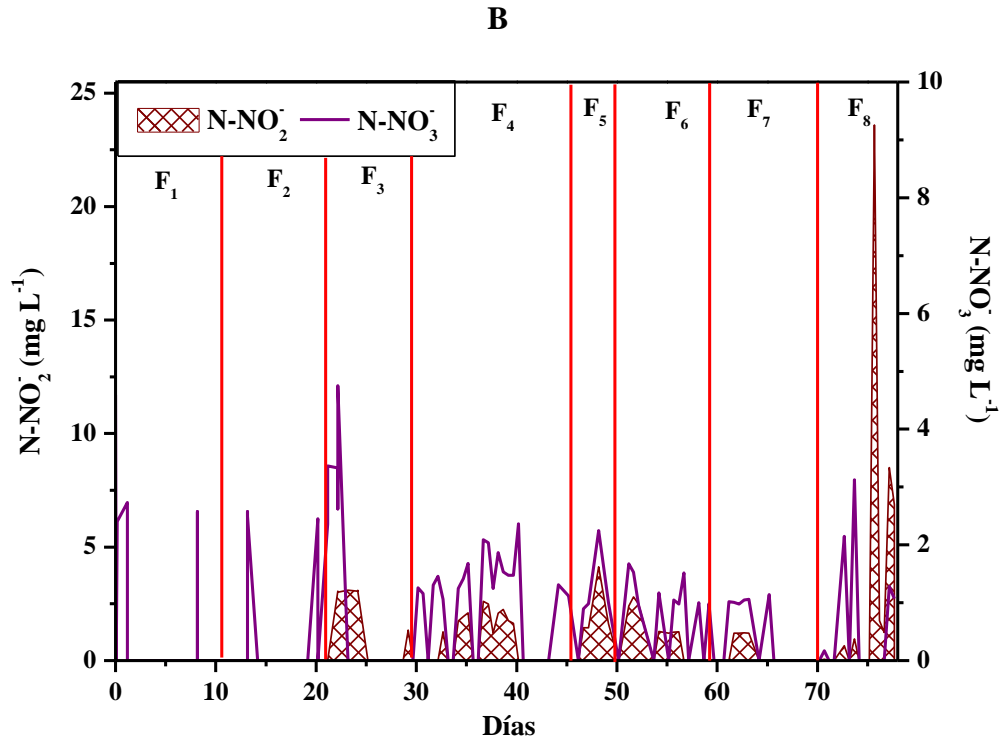


Figura 5. 34. Variación de A) NT y N-NH₄⁺, B) N-NO₃⁻ y N-NO₂⁻ en el efluente RLF durante la operación en continuo. F₁= 1,0 mL min⁻¹, F₂= 1,7 mL min⁻¹, F₃= 2,3 mL min⁻¹, F₄= 2,6 mL min⁻¹, F₅= 2,8 mL min⁻¹, F₆= 3,0 mL min⁻¹, F₇= 4,0 mL min⁻¹, F₈= 4,4 mL min⁻¹.

Por otro lado, después del tercer día con un flujo de alimentación de 4,4 mL min⁻¹ se observaron cambios en las colonias de microorganismos. En la figura 5.35 A se ve la abundante presencia de pequeños flagelados sin identificar, los cuales se asocian a una deficiencia en la depuración y a cambios bruscos de las características físico-químicas del influente. La figura 5.35 muestra la presencia de microorganismos filamentosos como *Thiothrix I* (Fig. 5.35B recuadro rojo) y actinomicetos nocardioformes (Fig. 5.35C recuadro rojo), que pueden causar problemas de esponjamiento o formación de espumas, lo que genera una estructura difusa en los flóculos [Guo J. y cols., 2014]. Por último, *Uronema nigricans* (Fig. 5.35 C) están presentes cuando el sistema biológico se sobrecarga [Ayo B. y cols., 2009].

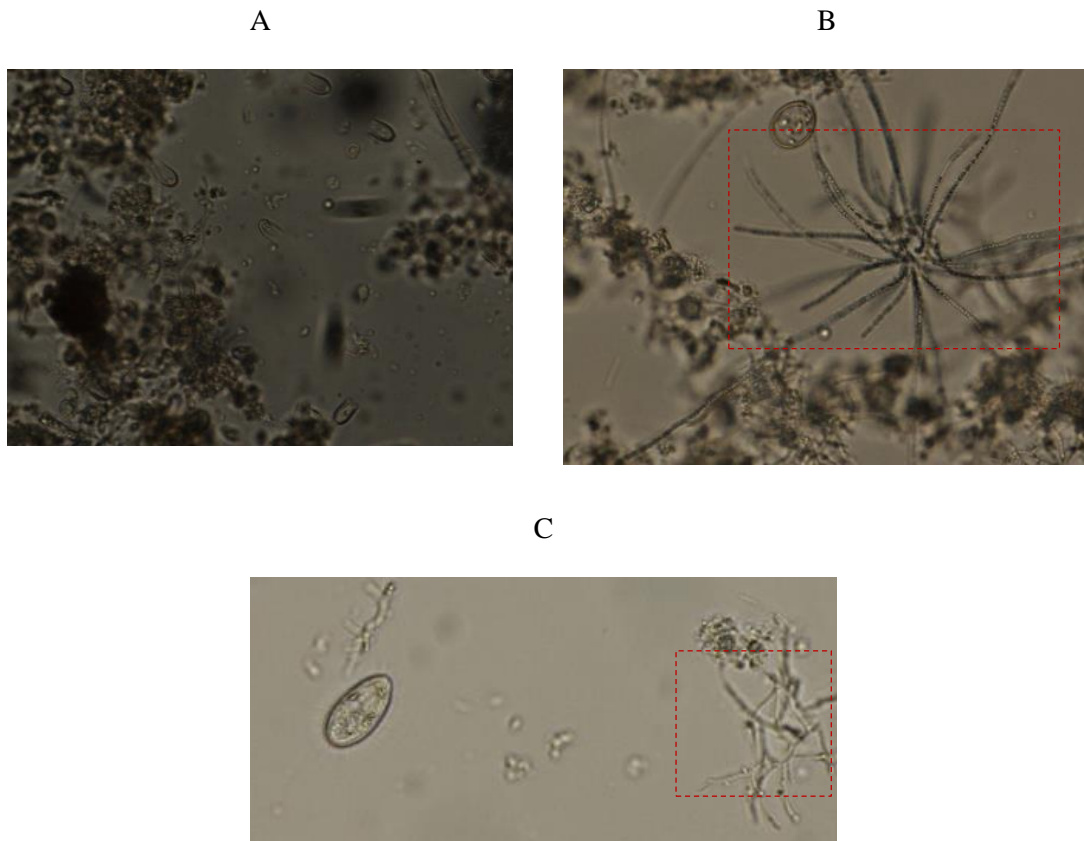


Figura 5. 35. Microorganismos presentes en el sistema RLF a un flujo de $4,4 \text{ mL min}^{-1}$. **A)** Pequeños flagelados sin identificar, **B)** *Thiothrix I*, **C)** Actinomicetos nocardioformes (cuadro rojo) y *Uronema nigricans*.

De acuerdo con los resultados anteriores, se determinó $4,0 \text{ mL min}^{-1}$ como el máximo caudal de alimentación en modo de operación en continuo. En la tabla 5.5 se muestra la calidad del efluente del RLF operado en continuo a dicho caudal máximo.

Tabla 5.5. Caracterización del efluente del RLF operado en modo continuo.	
pH	7,5
Conductividad (mS/cm)	4,8
Turbidez (NTU)	12,0
COD (mg L⁻¹)	30,2
DQO (mg.O₂ L⁻¹)	63,0
Nitrito (mg NO₂·L⁻¹)	1,9
Nitrato (mg NO₃·L⁻¹)	1,3
Amonio (mgNH₄⁺ L⁻¹)	2,1
Nitrógeno Total (mg N L⁻¹)	7,0
Sulfatos (mg SO₄²⁻ L⁻¹)	660
Cloruro (mg Cl⁻ L⁻¹)	272
Sodio (mg Na⁺ L⁻¹)	570
Potasio (mg K⁺ L⁻¹)	54,3
Magnesio (mg Mg²⁺ L⁻¹)	160
Calcio (mg Ca²⁺ L⁻¹)	247
Solidos totales suspendidos (g L⁻¹)	< DL
DL: Limite de detección	

5.5.4.1 Identificación y eliminación de los plaguicidas presentes en el sistema RLF en modo de operación continuo y su posterior tratamiento fotocatalítico con TiO₂ inmovilizado.

Después de alcanzar la capacidad máxima de tratamiento (4,0 mL min⁻¹) en el sistema RLF en modo de operación en continuo, se identificaron y cuantificaron los plaguicidas presentes en el medio acuoso del sistema. La tabla 5.6 muestra las concentraciones de contaminantes encontradas en el influente y efluente del RLF. Como se observa, además de los plaguicidas también identificados en la operación del RLF en modo discontinuo (ver tabla 5.5), se encontraron el miclobutanil (MBT) y el propamocarb (PPC), estos

compuestos son fungicidas utilizados para el almacenamiento de frutas y hortalizas [Golge O. y cols., 2015]. Los compuestos DMT, IMD, PCZ y PMB fueron eliminados eficientemente por el sistema RLF, ya que no fueron detectados en el efluente.

Tabla 5.6. Eliminación de plaguicidas presentes en el caudal de alimentación del RLF en modo de operación en continuo.

Plaguicidas	Influente ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Efluente ($\mu\text{g L}^{-1}$)
ACP	0,602	0,678
TBZ	0,475	0,130
IMZ	0,434	0,035
CBZ	0,046	0,023
DMT	0,002	0
IMD	0,034	0
PCZ	0,001	0
PIR	0,329	0,201
PMB	0,002	0
MBT	0,021	0,012
PPC	0,394	0,034

El seguimiento en la eficiencia de degradación de los plaguicidas encontrados en el sistema RLF, operado en continuo al máximo flujo de alimentación seleccionado, con TiO_2 inmovilizado sobre esferas de vidrio y usando un foto-reactor solar tipo CPC, se muestra en la figura 5.36. La eliminación del COD fue del 44% después de $18,0 \text{ kJ L}^{-1}$ de energía UV acumulada, la turbidez del efluente mejoró de 10 NTU a 3 NTU. Con respecto a la degradación de los plaguicidas, los plaguicidas que alcanzaron un porcentaje de degradación mayor fueron el IMZ (88%), MBT (88%) y el PPC (83%) tras una Q_{UV} de $18,0 \text{ kJ L}^{-1}$. La eliminación del PIR fue del 50% tras una energía acumulada de $18,0 \text{ kJ L}^{-1}$, mientras que CBZ y el TBZ alcanzaron una degradación del 31% y el ACP del 27% tras la misma Q_{UV} . Estos resultados fueron similares a los obtenidos anteriormente al realizar el tratamiento del efluente en modo discontinuo.

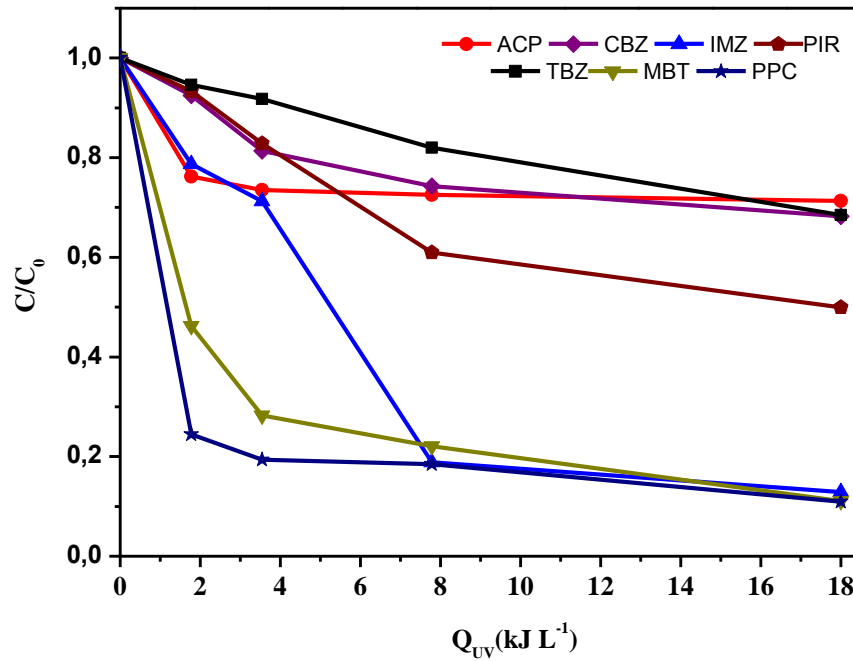


Figura 5. 36. Degradación fotocatalítica de los plaguicidas encontrados en el efluente RLF en modo de operación en continuo con TiO₂ inmovilizado en esferas de vidrio en el foto-reactor solar tipo CPC.

En definitiva, el tiempo de retención hidráulico (4 días) y la alta concentración de biomasa no solo beneficia la eliminación de la materia orgánica y los nutrientes, sino que favorece la eliminación de los microcontaminantes gracias a la mayor diversidad de microorganismos presentes en el sistema RLF [Maeng S. K. y cols. 2013].

5.5.5 Seguimiento de una mezcla conocida de plaguicidas TBZ, IMZ y ACP a elevada concentración en el sistema RLF.

Tal y como se ha comentado anteriormente la enorme complejidad de la matriz acuosa procedente de un sistema biológico se traduce en un difícil seguimiento de la degradación de contaminantes presentes a concentraciones reales, llevando en ocasiones a presentar elevada incertidumbre. Además, teniendo en cuenta que algunos de los compuestos que son resistentes a la biodegradación, pueden quedar adsorbidos en los fangos activos, y particularmente para el caso de un RLF, sobre la biopelícula de fangos adherida a los soportes [Radjenović J. y cols., (2009)], es necesario estudiar mayores concentraciones para poder determinar con fiabilidad la adsorción de determinados compuestos sobre la

biomasa. Con objeto de eludir este problema, se llevó a cabo la adición de concentraciones conocidas, y más elevadas que las realmente presentes en el efluente de Cítricos del Andarax, de los plaguicidas TBZ, IMZ y ACP sobre la alimentación en discontinuo del RLF de forma que se pudiera seguir con un alto nivel de fiabilidad el comportamiento de dichos contaminantes a lo largo, no sólo del tratamiento biológico, sino también en su tratamiento terciario mediante fotocátalisis solar. La concentración inicial de cada plaguicida adicionada al ARI fue de $90 \mu\text{g L}^{-1}$ para el ACP, $70 \mu\text{g L}^{-1}$ para el TBZ y $80 \mu\text{g L}^{-1}$ para el IMZ.

La degradación de los plaguicidas seleccionados en modo discontinuo se muestra en tabla 5.7, en la que se observa que la concentración inicial de cada plaguicida comienza a disminuir gradualmente durante el tratamiento biológico y después de 72 horas se observa que los compuestos mantienen una concentración estable y su degradación se detiene.

Tabla 5.7. Seguimiento de la degradación de la mezcla de plaguicidas en el RLF operado en modo discontinuo.			
Tiempo (horas)	ACP	TBZ	IMZ
0	90,0	70,0	80,0
24	79,0	50,0	6,0
48	30,2	26,2	5,8
72	29,8	26,4	5,2

Por otro lado se estudió la adsorción de la mezcla de plaguicidas en el biofilm, lo que se determinó retirando soportes del sistema RLF operado en modo discontinuo y extrayendo la biomasa (ver apartado 4.3.4.2). La cantidad promedio de biomasa recuperada fue de 32,4 g, a la cual se le añadieron 500 mL de acetonitrilo (ACN), con el fin de disolver y extraer la mayor cantidad posible de plaguicidas adsorbidos en el biofilm tras agitación a 180 rpm. Las muestras de biomasa se tomaron al inicio y al final del biotratamiento correspondiente al último lote ensayado. La cantidad de plaguicidas adsorbidos en el biofilm por masa de los soportes se calculó a través de la ecuación 4.6 (apartado 4.3.4.2).

La tabla 5.8 muestra que el IMZ es el plaguicida que alcanzó el mayor porcentaje de degradación, 93,5%, mientras que el TBZ y el ACP alcanzaron un 23,6% y 1,0% respectivamente. Las propiedades físico-químicas del sistema biológico y de los plaguicidas tales como el pH, capacidad de intercambio catiónico, fuerza iónica, área superficial, coeficiente de partición ($\log K_{ow}$) dan información sobre la capacidad de adsorción de los compuestos en la biomasa. En este sentido, Wang y cols., determinaron que la adsorción en el fango activado de compuestos orgánicos presentes en las aguas residuales consiste en dos procesos [Wang L. y cols., 1993].

1. Adsorción de los compuestos orgánicos sobre la superficie del fango activado.
2. Partición de los compuestos entre la fase acuosa y la materia orgánica del fango (pared celular, núcleo, ribosomas, etc.).

Los fangos activados se definen como un ecosistema en donde los microorganismos constituyen comunidades biológicas complejas interrelacionadas entre sí y con el medio físico que les rodea. Además, la estructura celular de los microorganismos como la pared celular, nucléolo, núcleo, ribosomas, etc., se componen de proteínas, grasas y carbohidratos, los cuales pueden actuar como solventes orgánicos, lo que permite a los compuestos orgánicos disolverse en la pared celular y penetrarla, distribuirse en su interior o bien distribuirse sobre la pared celular. El coeficiente de partición ($\log K_{ow}$) puede dar una idea de la interacción entre los compuestos orgánicos y la biomasa [Kodesova R. y cols., 2011]. Como se puede ver en la tabla 5.8, el plaguicida que se adsorbió en mayor proporción fue el ACP ($\log K_{ow}= 0,80$), seguido del TBZ ($\log K_{ow}= 2,47$) y finalmente el IMZ ($\log K_{ow}=3,82$). Yang y cols., publicaron que compuestos con $\log K_{ow}$ entre 0,70 y 1,63 pueden presentar mayor facilidad de adsorción sobre el lodo activado [Yang S. F. y cols., 2011]. El orden de adsorción fue ACP>TBZ>IMZ, siendo la concentración de ACP en la biomasa de $54,7 \mu\text{g L}^{-1}$, mientras que el TBZ se encontró en una concentración de $23,7 \mu\text{g L}^{-1}$. La concentración en equilibrio por gramo de soporte extraído fue de $q= 0,80 \mu\text{g g}^{-1}$ y $q= 0,38 \mu\text{g g}^{-1}$ para el ACP y TBZ, respectivamente. Sin embargo, el IMZ no fue detectado en el biofilm.

Tabla 5.8 Plaguicidas presentes en el sistema RLF y porcentaje de degradación en modo de operación en discontinuo.

Plaguicidas (μgL^{-1})	Influente (μgL^{-1})	Efluente (μgL^{-1})	Adsorbido en el biofilm (μgL^{-1})	% Degradación
ACP	89,7	29,8	58,5	1,0
TBZ	70,6	26,4	27,5	23,6
IMZ	80,0	5,2	0	93,5

Por otro lado, una vez alcanzado el caudal máximo de tratamiento del RLF operando en modo continuo, se adicionaron las mismas concentraciones iniciales de plaguicidas en el ARI de alimentación. Tras llegar al estado estacionario después de 10 días de operación en continuo alimentando a un caudal de $4,0 \text{ mL min}^{-1}$ (enriquecido con ACP, TBZ e IMZ) la eliminación media del COD fue del 90% y la concentración de oxígeno disuelto se mantuvo entre $6,5\text{-}3,3 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ (Fig. 5.37 A). La evolución del NT y las especies nitrogenadas se muestra en la figura 5.37 B. Tal y como se puede observar, tras alrededor de 4,5 días de operación en continuo a la máxima capacidad de tratamiento (pequeño período de adaptación a la presencia de una mayor concentración de plaguicidas en ARI), los procesos de nitrificación y desnitrificación parecen haber llegado a un estado estacionario y de correcto funcionamiento de forma que quedan concentraciones muy pequeñas de amonio, insignificantes de nitrato y nitrito, lográndose una eliminación del 70% del NT.

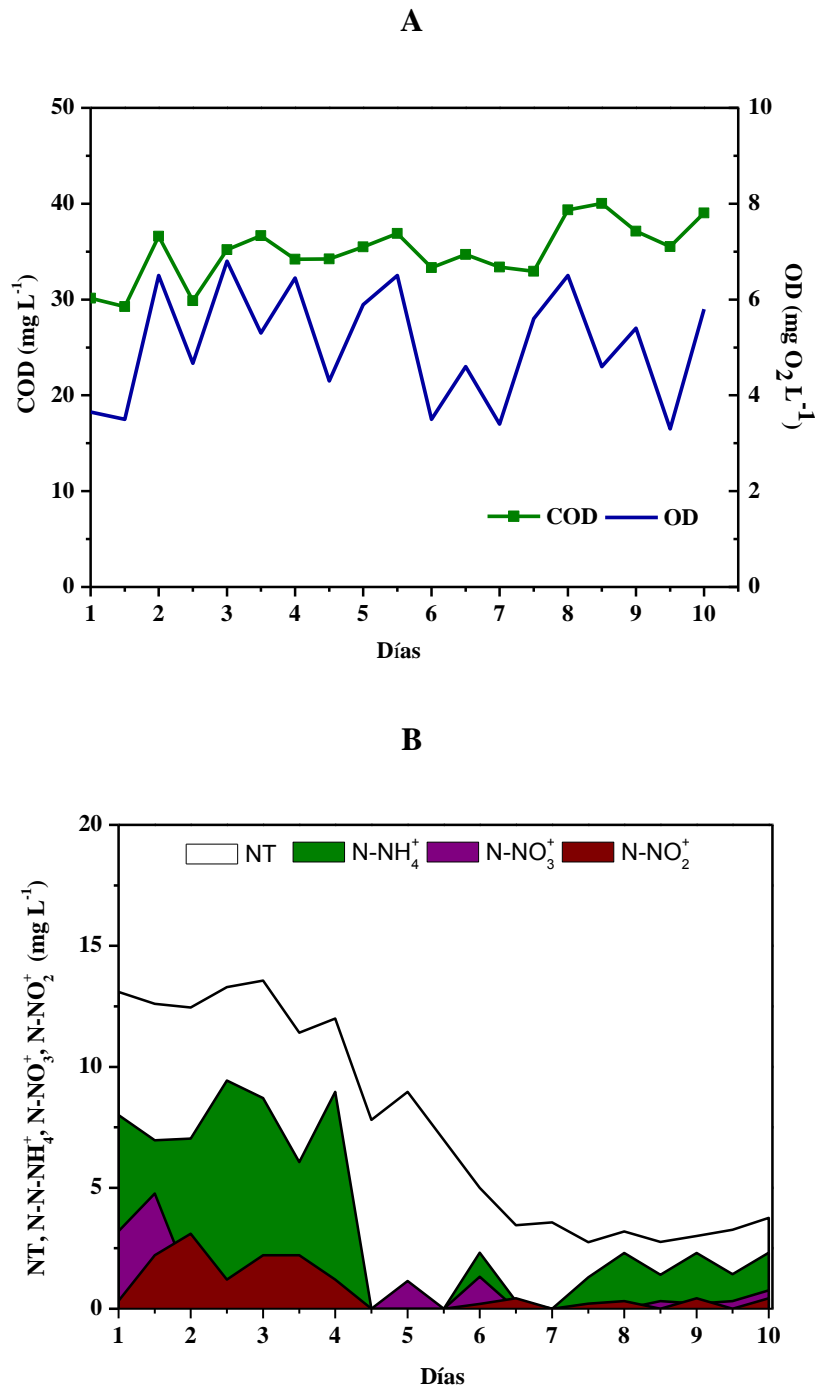


Figura 5. 37. A) Seguimiento del COD y evolución del oxígeno disuelto en el sistema RLF en modo de operación en continuo con adición de plaguicidas. B) Variación de NT, N-NH_4^+ , N-NO_3^- , N-NO_2^- en el efluente del RLF durante la operación en continuo con adición de plaguicidas.

Además, también se siguió la degradación de los plaguicidas añadidos al agua residual de la planta de Cítricos del Andarax dentro del sistema RLF partiendo de una concentración inicial de $85,3 \mu\text{g L}^{-1}$ para el ACP, $78,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para el TBZ y $86,1 \mu\text{g L}^{-1}$ para el IMZ.

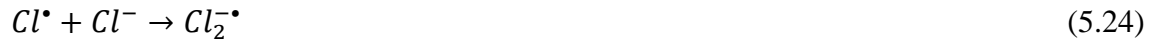
La tabla 5.9 muestra la evolución de la concentración de los plaguicidas adicionados al cabo de 10 días de operación del RLF en modo continuo. Como se puede ver la eliminación del ACP y TBZ fue del 12% y del 54%, respectivamente, mientras que el IMZ se degradó un 89%.

Tabla 5.9. Plaguicidas presentes en el sistema RLF y porcentaje de degradación en modo de operación en continuo.

Plaguicidas (μgL^{-1})	Influyente (μgL^{-1})	Efluente (μgL^{-1})	Adsorbido en la biomasa (μgL^{-1})	% Degradación
ACP	85,3	20,4	54,7	12
IMZ	86,1	9,0	0	89
TBZ	78,0	12,6	23,7	54

5.5.5.1 Tratamiento del efluente del RLF con adición de los plaguicidas seleccionados por medio de fotocatalisis solar con TiO_2 en un reactor CPC.

La figura 5.38 muestra la degradación obtenida de la mezcla de plaguicidas presente en el efluente del RLF mediante la aplicación de fotocatalisis solar con TiO_2 inmovilizado sobre esferas de vidrio como tratamiento terciario. Como se observa en la figura 5.38, la degradación del IMZ fue del 100% tras acumular 4 kJ L^{-1} de energía UV. El ACP se degradó solo un 25% mientras que el TBZ se degradó un 46% después de un Q_{UV} de 19 kJ L^{-1} . La baja degradación se atribuye principalmente a que el TiO_2 está inmovilizado, por lo que disminuyen los sitios activos del catalizador. Por otro lado, la presencia de aniones y cationes en el efluente del RLF afecta negativamente la actividad catalítica del TiO_2 . Varios autores han publicado que la disminución de la actividad fotocatalítica se debe a que los iones Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- y PO_4^{3-} se adsorben directamente en el hueco (h^+) generado en la superficie del catalizador (reacciones 5.21-5.22) [Tseng D. H. y cols., 2012], dando lugar a radicales como el Cl^{\bullet} que puede reaccionar con el ión cloruro para formar Cl_2^{\bullet} (reacción 5.24). Estos procesos provocan una competición por los sitios activos del catalizador entre los iones y los compuestos orgánicos presentes en el influente, por lo que la degradación de los compuestos se ve comprometida.



Otro factor importante en la disminución del porcentaje de eliminación de los plaguicidas, es la formación de subproductos de degradación de los contaminantes. Zabar y cols., estudiaron los subproductos de degradación del ACP, encontrando que el principal subproducto es el 6CNA (ácido 6-Chloropiridine-3-carboxil), este compuesto no es fácil de degradar con TiO_2 y también compite por los sitios activos del catalizador.

Con respecto al TBZ, Calza P. y cols., encontraron que su degradación se inicia cuando el radical $^{\bullet}OH$ reacciona con el anillo aromático del TBZ y posteriormente la degradación de sus subproductos se ralentiza.

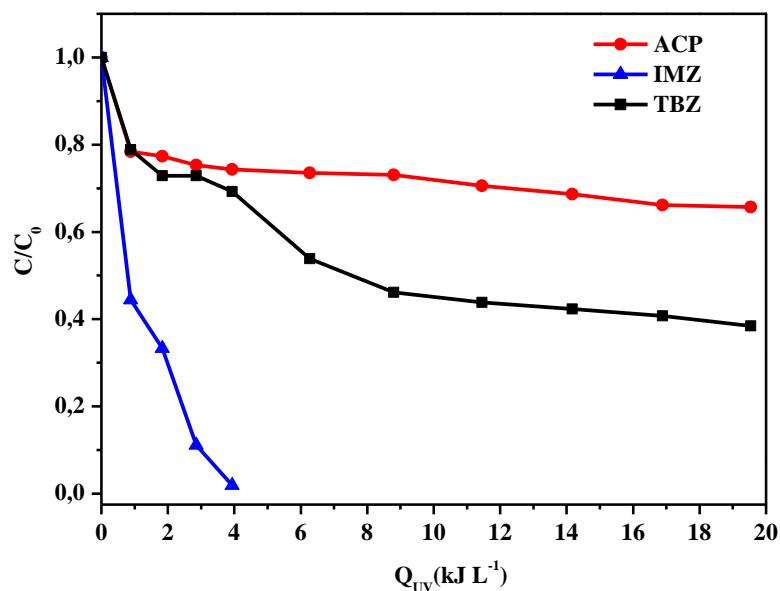
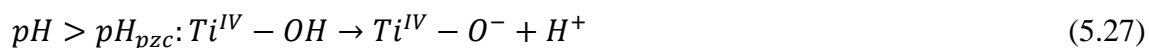
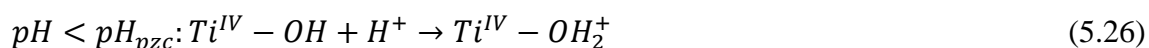


Figura 5. 38. Degradación del TBZ, ACP e IMZ presentes en el efluente del RLF operado en modo continuo por medio de TiO_2 inmovilizado sobre esferas de vidrio en una planta piloto solar CPC.

5.5.5.2 Comparación de la degradación con TiO_2 inmovilizado sobre esferas de vidrio (y adición de H_2O_2) frente a 200 mg L^{-1} de TiO_2 en suspensión.

La figura 5.39 muestra la comparación de la degradación de la mezcla de plaguicidas adicionados a la alimentación del RLF y presentes en su corriente continua de salida, mediante fotocátalisis solar con TiO_2 inmovilizado frente a TiO_2 en suspensión, como tratamientos terciarios. Como se puede ver el porcentaje de degradación con 200 mg L^{-1} de TiO_2 en suspensión fue del 100% para el IMZ tras alcanzar una energía UV acumulada de $2,5\text{ kJ L}^{-1}$, mientras que el TBZ y el ACP se degradaron un 68% y 85%, respectivamente, después de 20 kJ L^{-1} de Q_{UV} . La elevada eficiencia en la degradación con TiO_2 en suspensión se debe a que el área superficial del catalizador es mayor, por lo que hay más sitios activos para reaccionar con los contaminantes. Sin embargo, la eficiencia de la degradación con TiO_2 en suspensión también se ve afectada por la presencia de iones en el medio. Otro factor importante es la adsorción del contaminante en la superficie del catalizador, cuando éste es adsorbido, diversas especies activas foto-inducidas como los huecos (h^+) y los radicales $\bullet OH_{ads}$ reaccionan con el contaminante para su oxidación. Sin embargo, esta adsorción depende del punto isoeléctrico del TiO_2 (PZC= 6,8), el cual afecta la carga de la superficie del TiO_2 y ésta puede ser positiva o negativa en función del pH del medio en el que se encuentre el TiO_2 (reacciones 5.26-5.27):



A valores de pH por debajo de 6,8, que es el punto de carga cero para el catalizador Evonik P25 TiO_2 , la superficie está cargada positivamente, mientras que a pH mayores a 6,8, la superficie está cargada negativamente. Como podemos ver en la disociación del ACP (reacción 5.28) y TBZ (reacción 5.29), el ACP al pH de trabajo (7,5-7,6) se encuentra en su forma neutra, mientras que el TBZ está en cargado negativamente [Nahhal Y. E., 2014; Deshmukh M. y cols., 2011]. Puesto que a pH neutro o alcalino el catalizador está cargado negativamente, la adsorción del ACP y el TBZ en el catalizador no se encuentra favorecida. Esto explica, en parte, el bajo porcentaje de degradación

obtenido, incluso, cuando el TiO_2 se encuentra en suspensión. Este efecto también ha sido observado en el estudio de la degradación de otros contaminantes [Xekoukoulotakis N. P. y cols., 2011]. En los resultados experimentales se observó una adsorción para ambos plaguicidas menor al 5%.

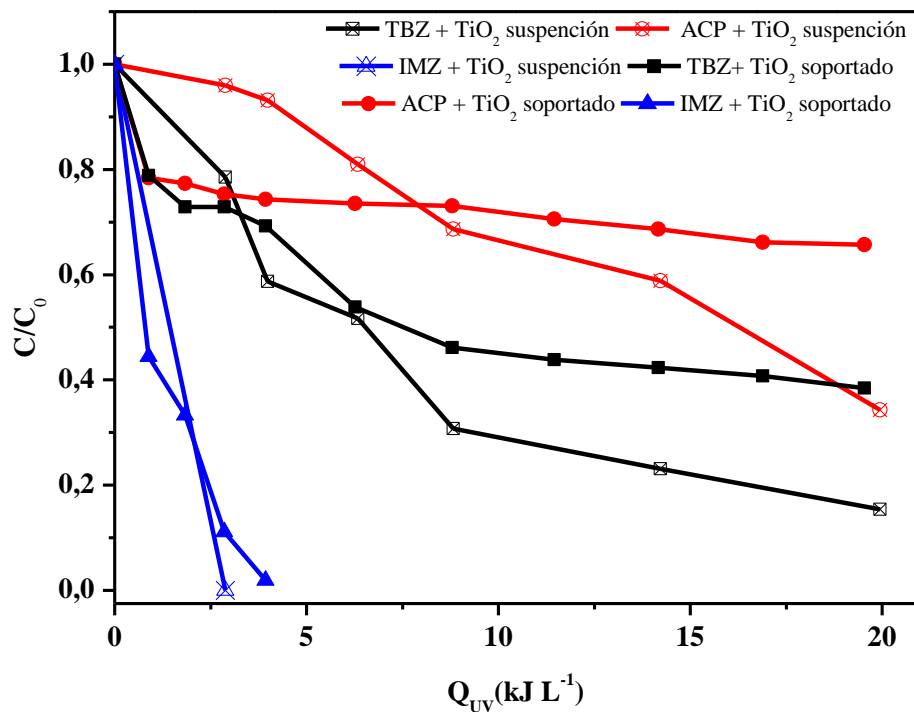
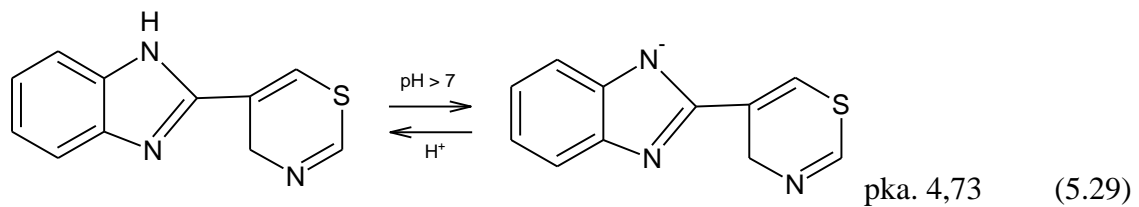
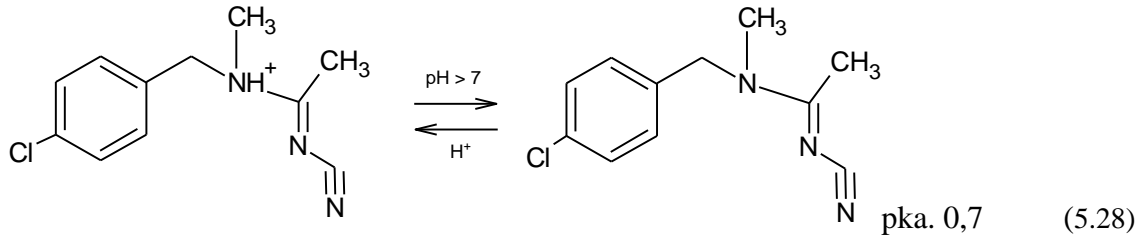
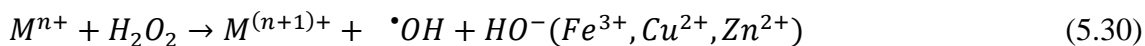


Figura 5. 39. Degradación de la mezcla de plaguicidas a $20,4 \mu\text{g L}^{-1}$ de ACP, $9,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de IMZ y $12,6 \mu\text{g L}^{-1}$ de TBZ bajo diferentes condiciones de reacción.

Como se mostró en el apartado 5.4.2, la degradación de la mezcla de plaguicidas se vio favorecida cuando se adicionó a la reacción una concentración de 500 mg L⁻¹ de H₂O₂. La eficiencia de la degradación con TiO₂ inmovilizado con H₂O₂ puede deberse, además de generar radicales hidroxilo adicionales (reacción 5.10 y 5.11), a evitar la recombinación del par e⁻/h⁺ y favorecer la generación de otras especies radicalarias como radical superóxido (O₂⁻). La presencia de algunos iones metálicos como Cu²⁺, Zn²⁺ y Fe³⁺ en el influente, pueden provocar interacciones con el H₂O₂, generando reacciones tipo Fenton (reacción 5.30), las cuales ejercen una sinergia en la reacción, favoreciendo la degradación de los plaguicidas presentes en el influente [Marugán J. y cols., 2005; Domènech X. y cols., 2001].



En la figura 5.40 se puede ver que la degradación con adición de 500 mg L⁻¹ de H₂O₂ fue del 100% para el IMZ después de alcanzar 1,6 kJ L⁻¹ de energía UV acumulada. El TBZ también se eliminó completamente tras alcanzar 2,6 kJ L⁻¹ de energía UV acumulada, mientras que el ACP necesitó un tiempo mayor de Q_{UV} (15 kJ L⁻¹) para degradarse en un 92% respecto a su concentración inicial.

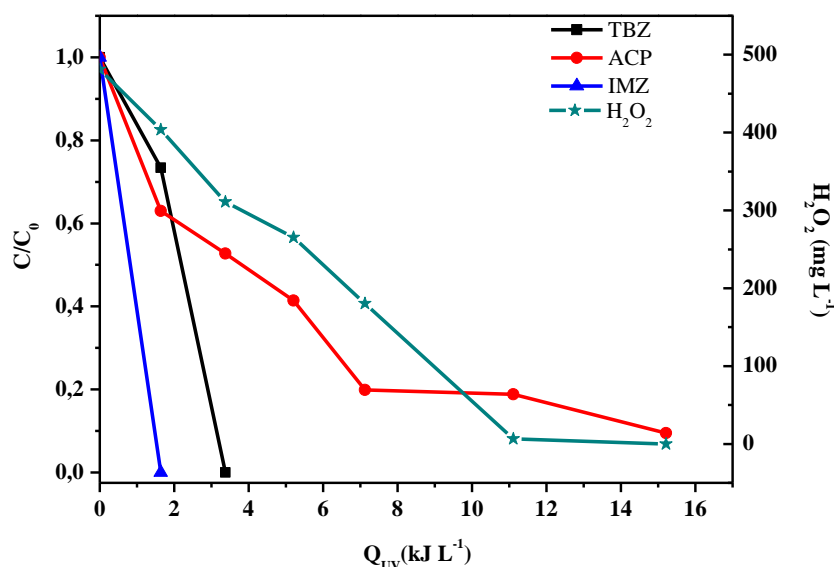


Figura 5. 40. Degradación de la mezcla de plaguicidas presentes en el efluente RLF en modo de operación continuo con TiO₂ inmovilizado y con adición de 500 mg L⁻¹ de H₂O₂.

5.6 Tratamiento de desinfección con TiO₂ inmovilizado en esferas de vidrio.

En este apartado se estudia la eficiencia del tratamiento fotocatalítico solar con TiO₂ inmovilizado sobre esferas de vidrio para la inactivación de *E. coli* en agua destilada a escala de reactor solar CPC. En este estudio también se ha llevado a cabo, bajo las mismas condiciones de operación, ensayos experimentales de inactivación bacteriana mediante fotocátalisis solar con TiO₂ en suspensión, desinfección solar y controles en oscuridad con el objeto de discriminar entre los diferentes factores que afectan la eficiencia del tratamiento fotocatalítico con TiO₂ inmovilizado.

En primer lugar se llevó a cabo un estudio en oscuridad para establecer el efecto del catalizador inmovilizado así como las condiciones de operación en la planta piloto sobre la viabilidad de *E. coli*. Los resultados obtenidos durante un tiempo de tratamiento de 5 h se muestran en la figura 5.41. Como se puede observar, la concentración bacteriana se mantuvo constante durante 5 h. Estos resultados demuestran que el caudal (0,6 L min⁻¹) utilizado durante los experimentos de fotocátalisis solar no va a generar ningún efecto negativo en la viabilidad bacteriana por estrés mecánico.

Por otro lado, se conoce que se puede producir un efecto de adsorción entre microorganismo y catalizador (TiO₂) en suspensión que favorece la inactivación microbiana [Sichel C. y cols., 2007; Polo-López I. M. y cols., 2010]. No obstante, los resultados obtenidos en la figura 5.41 demuestran que no existe en el sistema un fenómeno de adsorción catalizador-microorganismo significativo, ya que la concentración inicial y final de *E. coli* tras 5 h de tratamiento en oscuridad fue similar. El fenómeno de adsorción entre las células bacterianas y la superficie del catalizador se produce debido a la diferencia de cargas superficiales entre dichas partículas. La membrana celular microbiana se caracteriza por presentar grupos funcionales orientados y distribuidos de manera diferente sobre la superficie de la bacteria *E. coli*. Sin embargo, los grupos funcionales que más predominan en la pared celular son los de carga negativa (principalmente carboxilatos, polisacáridos y fosfonatos), pero su distribución e interacción con el catalizador no está muy clara y definida [Gumy D. y cols., 2006]. Por otro lado, la carga superficial del catalizador depende del pH del agua [Fernández-Ibáñez y cols., 2003]. En los experimentos llevados a cabo en este trabajo, el pH del agua destilada se mantuvo entre los valores 5-6,5, en estas condiciones las partículas de TiO₂

presentan carga neta superficial positiva [Fernández-Ibáñez, P. y cols., 2000; Fernández-Ibáñez y cols., 2003.]. Por tanto, podría considerarse que la adsorción catalizador-bacteria estaría ligeramente favorecida, sin embargo, los resultados experimentales obtenidos muestran que este fenómeno no se produce de manera significativa bajo las condiciones de operación utilizadas en este trabajo experimental.

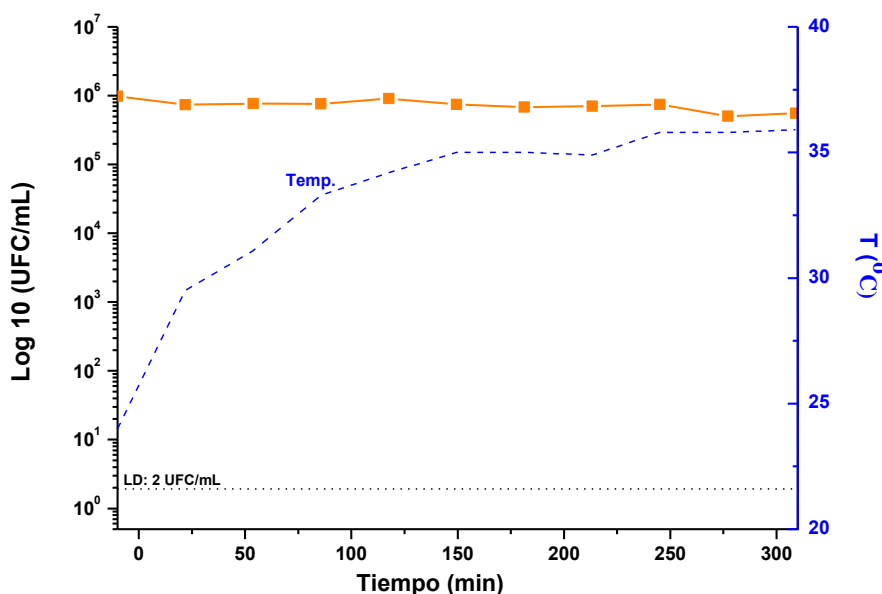


Figura 5. 41. Viabilidad de *E. coli* en oscuridad en planta piloto solar tipo CPC. (LD= Límite de Detección).

La figura 5.42 muestra la inactivación de *E. coli* mediante tratamientos de desinfección solar y fotocatalíticos solares (TiO_2 inmovilizado en esferas de vidrio y TiO_2 en suspensión) en reactor CPC. El mero efecto de la radiación solar sobre la viabilidad de *E. coli* en el reactor CPC utilizado en este estudio experimental también se ha evaluado con el objeto de discriminar la muerte bacteriana producida por la radiación solar e identificar la mejora que supone el uso de fotocatalisis solar en la desinfección de agua. La figura 5.42 muestra la inactivación bacteriana bajo radiación solar natural durante 5 h de exposición solar en agua destilada y reactor CPC. Este estudio experimental se llevó a cabo bajo las mismas condiciones de operación que el resto de tratamientos solares excepto por la ausencia de las esferas de vidrio (catalizador inmovilizado). Los resultados obtenidos muestran que el mero efecto de la desinfección solar determina una reducción de 2,9 -log en la concentración de *E. coli* con una energía UV acumulada en el sistema de

35 kJ L⁻¹ (4 h de tratamiento solar). La reducción de concentración se debe al daño celular producido por la radiación solar. Diversos autores han estudiado el efecto de la radiación sobre la bacteria *E. coli*. El daño a nivel génico (ADN) se produce principalmente por la radiación electromagnética (fotones) correspondiente al rango del ultravioleta. Estos fotones promueven transiciones tipo $\pi - \pi^*$ en las bases nitrogenadas que constituyen las unidades estructurales del ADN, generando alteraciones conocidas como “dímeros de timina” (base nitrogenada), cuya acumulación en la doble hélice de ADN genera la inhibición de las funciones génicas normales de la célula y determina en última instancia la muerte celular [Jozić S. y cols., 2014].

Otro factor que afecta la viabilidad bacteriana es la temperatura. Dado que el reactor solar CPC utilizado no se controla la temperatura, éste parámetro se registra durante todo el tiempo de experimentación con el objeto de establecer un posible efecto térmico en la viabilidad de *E. coli*. La figura 5.41 muestra el perfil térmico obtenido en durante el tratamiento en oscuridad. Los valores de temperatura mínimos y máximos registrados fueron 24°C y 36°C. Este rango de temperatura no produce efecto negativo sobre *E. coli*, estudios previos demuestran que la cepa bacteriana utilizada en este trabajo experimental reduce su concentración en menos de 1-log a temperatura constante de 45°C [García-Fernández I. y cols., 2015]. Las temperaturas registradas en el sistema durante todos los ensayos fotocatalíticos de este trabajo experimental fueron inferiores a 40 °C, por lo que se puede descartar el efecto térmico como factor responsable de la inactivación de *E. coli* durante los tratamientos solares.

Los resultados obtenidos en oscuridad ponen de manifiesto que durante el proceso experimental no se produce ningún efecto negativo en la viabilidad bacteriana, ni por estrés mecánico, ni térmico ni adsorción microorganismo-catalizador. Por tanto, la pérdida de viabilidad que se obtenga bajo radiación solar se deberá única y exclusivamente al efecto del tratamiento fotocatalítico.

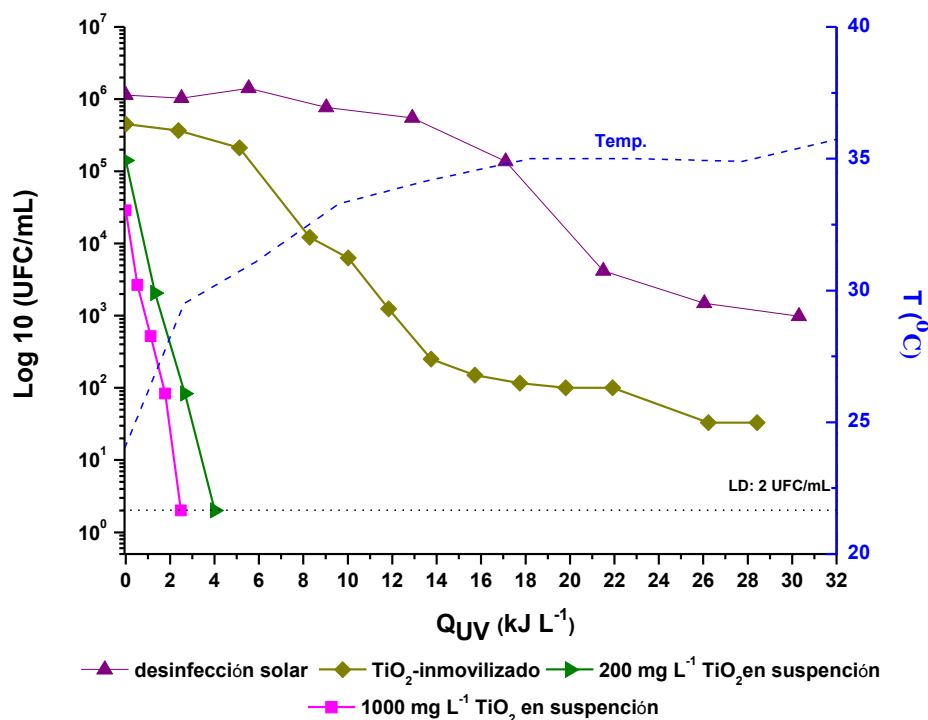


Figura 5. 42. Inactivación de *E. coli* bajo radiación solar natural y fotocátalisis solar con TiO₂ inmovilizado y en suspensión (0,2 y 1 g L⁻¹) en planta piloto solar tipo CPC. (LD= Límite de Detección).

La figura 5.42 muestra la inactivación de *E. coli* mediante el tratamiento fotocatalítico solar con TiO₂ inmovilizado en esferas de vidrio en reactor solar CPC. El tratamiento generó tras 4 h una reducción en la concentración de *E. coli* de 4,5 -log con un Q_{UV} de 28,4 kJ L⁻¹, no obstante, el LD no se alcanzó durante el tratamiento. Trabajos desarrollados con diferentes tipos de fotocatalizadores basados en TiO₂ inmovilizado han mostrado inactividad efectiva de *E. coli* en menos de 4 h. Además se ha observado que su eficiencia en la inactivación fotocatalítica no puede ser mejorada con más capas de TiO₂, ya que el espesor de la capa de TiO₂ limita la radiación incidente [Alrousan D. M. A y cols., 2009; Grieken V. R. y cols., 2009].

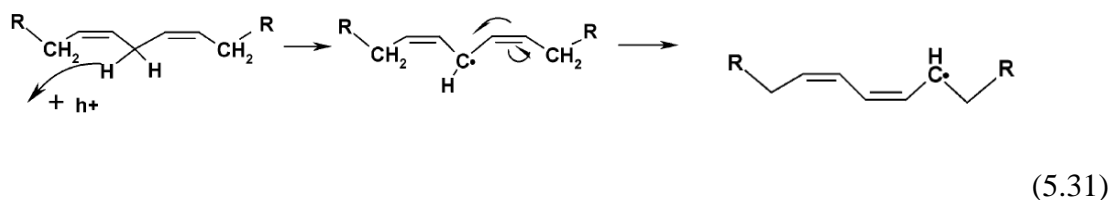
Con el fin de comparar la eficiencia del tratamiento fotocatalítico con TiO₂ inmovilizado aplicado a la desinfección de agua se realizaron experimentos con TiO₂ en suspensión a dos concentraciones distintas de catalizador: 0,2 y 1 g L⁻¹. La concentración de 0,2 g L⁻¹ de catalizador ha sido descrita como la óptima para el tratamiento de agua mediante fotocátalisis solar con TiO₂ en suspensión en los reactores solares CPC [Keane D. A., 2014]. La concentración de 1 g L⁻¹ en suspensión se investigó con el objeto de compararla con la cantidad total de TiO₂ inmovilizado sobre las esferas de vidrio utilizadas en este

trabajo experimental, la cual fue estimada en aproximadamente 1 g L^{-1} . La figura 5.42 muestra los resultados de inactivación de *E. coli* obtenidos con ambas concentraciones de TiO_2 en suspensión. Se puede observar que en ambos casos se alcanza el límite de detección, es decir, la completa inactivación bacteriana en el sistema. No obstante, la energía UV acumulada en el sistema necesaria para lograr la inactivación bacteriana aumenta de $2,5 \text{ kJ L}^{-1}$ para $0,2 \text{ g L}^{-1}$ a 4 kJ L^{-1} para 1 g L^{-1} . Este efecto se debe a que en la fotocatalisis solar con TiO_2 , las velocidades de degradación son directamente proporcionales a la cantidad de catalizador empleado. Sin embargo, por encima de ciertas concentraciones, esta velocidad es independiente de la cantidad de catalizador. El límite en el que se alcanza la máxima eficiencia depende de la geometría y de las condiciones de trabajo del reactor, y coincide con la concentración en la cual todas las partículas de TiO_2 están correctamente iluminadas. Los resultados obtenidos de forma experimental en este caso demuestran que concentraciones de catalizador superiores a $0,2 \text{ g L}^{-1}$ reducen la eficiencia de inactivación, ya que la suspensión en éste caso sólo permite que la radiación penetre una cierta distancia (inferior a su paso óptico) en el foto-reactor. Esto supone que una determinada concentración de catalizador, en el interior del foto-reactor no esté iluminada y, por tanto, disminuye su eficiencia fotocatalítica. Este hecho pone de manifiesto la importancia de la radiación solar entrante en el reactor para lograr buenos resultados de desinfección fotocatalítica. Helali y cols., estudiaron el efecto de la cantidad de catalizador en la inactivación de bacterias, encontrando que la inactivación de la bacteria dependerá de la concentración del catalizador, del tipo de catalizador y de las condiciones de trabajo [Helali S. y cols., 2014].

Comparando los resultados experimentales de inactivación de *E. coli* cabe destacar que la presencia de catalizador mejora la inactivación microbiana en todos los casos. Por otro lado, la eficiencia del tratamiento fotocatalítico es menor en el sistema con catalizador inmovilizado comparado con el tratamiento con TiO_2 en suspensión, al igual que ocurre en el caso de la degradación de los fármacos investigados en este trabajo experimental y que cómo se describió ampliamente en secciones anteriores, se debe principalmente a la menor superficie de catalizador expuesta cuando está inmovilizado y que determina, por tanto, una menor cantidad de sitios activos para la generación de especies reactivas que en el caso del catalizador en suspensión. En el caso de la desinfección de agua, el motivo de la menor eficiencia fotocatalítica se puede atribuir al mismo efecto ya que el

mecanismo de inactivación microbiana es similar en ambos tipos de sistemas fotocatalíticos.

El mecanismo de inactivación bacteriana mediante el tratamiento fotocatalítico con TiO_2 ha sido ampliamente estudiado en las últimas décadas. Este mecanismo se basa fundamentalmente en la formación de radicales $\bullet\text{OH}$ y también $\text{O}_2^{\bullet-}$ en la superficie del catalizador cuando el TiO_2 es irradiado con luz ultravioleta cercana (300-400 nm). Los radicales generados sobre la superficie del semiconductor atacan a los componentes de la pared celular, alterando la funcionalidad de ésta y provocando la muerte celular. Uno de las vías de degradación de la membrana bacteriana se basa en la reacción de los radicales formados por el catalizador con los ácidos grasos poliinsaturados, ocasionando la formación de peróxidos lipídicos. La peroxidación lipídica es un proceso complejo en el cual un lípido insaturado reacciona con radicales $\bullet\text{OH}$, $\text{O}_2^{\bullet-}$ dando lugar mediante abstracción de átomos de H olefínico a compuestos hidroperóxidos lipídicos y dialquilperóxidos, lo que ocasiona la destrucción y daño en las paredes de la membrana celular (reacción 5.25) [Kiwi J. y cols., 2004; Medina-Ramirez I. y cols., 2011]. Pero hay más posibles formas de generar daño en la célula, como la posibilidad de entrada de pequeñas partículas de TiO_2 que pueden producir la oxidación de otros compuestos celulares como proteínas intracelulares, enzimas y ADN mediante la formación de radicales $\bullet\text{OH}$ y $\text{O}_2^{\bullet-}$ [Dalrymple O. K. y cols., 2010].



5.7 Desinfección y eliminación de plaguicidas.

En este último apartado se ha investigado la capacidad fotocatalítica del sistema inmovilizado de TiO_2 sobre esferas de vidrio en reactor solar CPC para la purificación de agua. Para ello se evaluó simultáneamente la descontaminación y desinfección de agua contaminada, en este caso con tres compuestos químicos (plaguicidas: TBZ, IMZ y ACP) y un microorganismo (*E. coli*). En primer lugar se evaluó si la mezcla de plaguicidas tenía

un efecto tóxico sobre *E. coli*, como se observa en la figura 5.43 la presencia de TBZ, IMZ y ACP no muestra inactivación de la bacteria *E. coli*, por lo que los resultados serán atribuidos al efecto del TiO_2 inmovilizado.

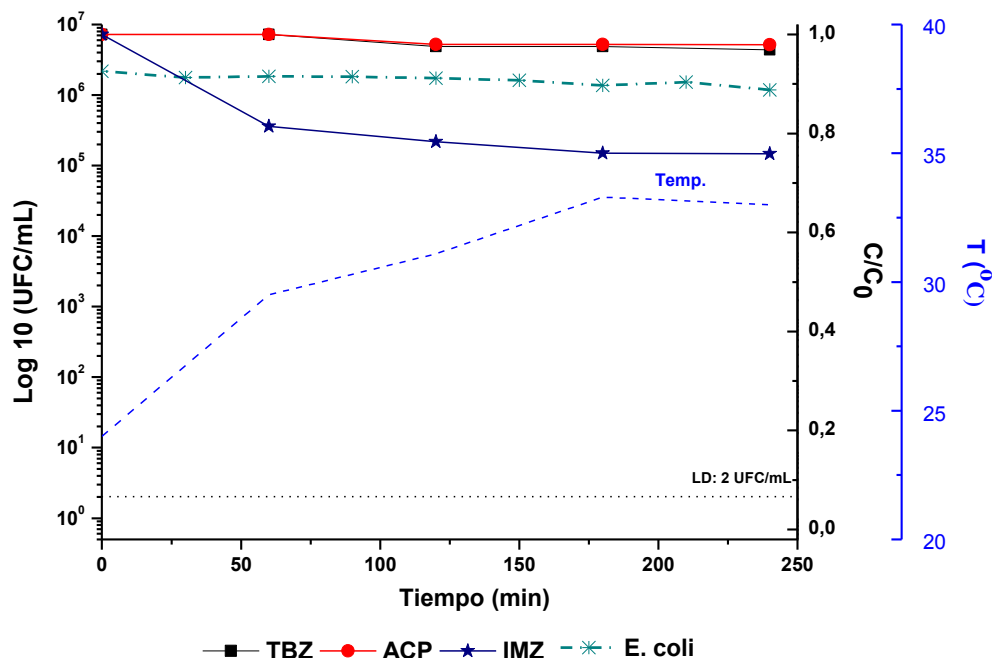


Figura 5. 43. Inactivación de *E. coli* bajo radiación solar natural y fotocatalisis solar con TiO_2 inmovilizado y en suspensión ($0,2$ y 1 g L^{-1}) en planta piloto solar tipo CPC. (LD= Límite de Detección).

La figura 5.44 muestra los resultados de inactivación de *E. coli* y degradación de plaguicidas (IMZ, TBZ y ACP) durante 5 h de tratamiento fotocatalítico con TiO_2 inmovilizado sobre esferas de vidrio en agua destilada y reactor solar CPC. Los resultados obtenidos demuestran que la eficiencia de inactivación de *E. coli* es similar a la obtenida en ausencia de los plaguicidas (Fig. 5. 42), por lo que se deduce que la presencia de estos compuestos no afecta la inactivación microbiana, aunque se observa que se alcanza ligeramente una mayor inactivación de *E. coli* cuando se encuentra junto con la mezcla de plaguicidas. Este comportamiento puede ser debido a presencia de sub-productos de la degradación de la mezcla de plaguicidas que ejercen un estrés adicional en la bacteria.

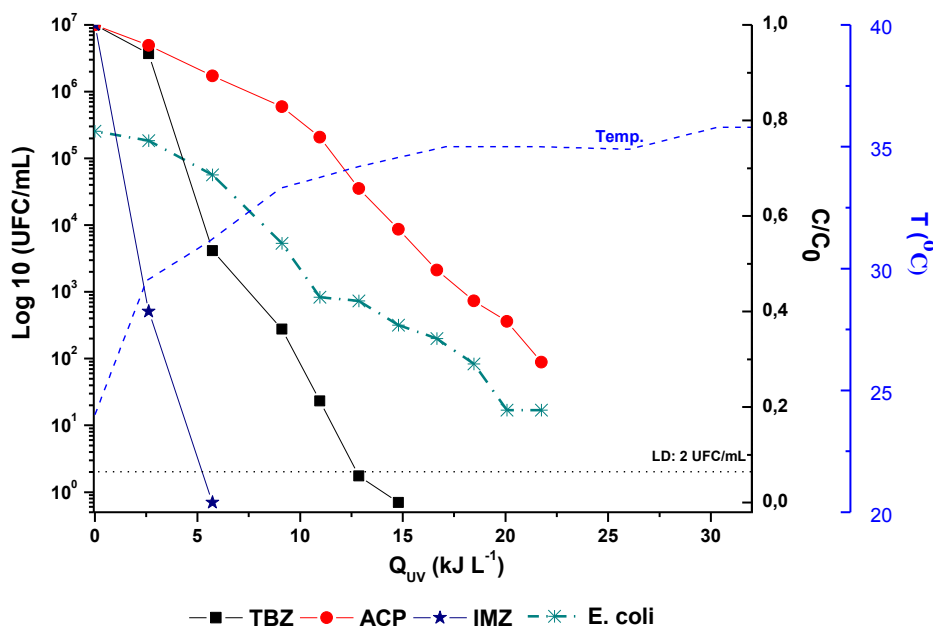


Figura 5. 44. Inactivación de *E. coli* bajo radiación solar natural y fotocatalisis solar con TiO₂ inmovilizado y en suspensión (0,2 y 1 g L⁻¹) en planta piloto solar tipo CPC. (LD= Límite de Detección).

En cuanto a la degradación de los plaguicidas, se observa la completa degradación de IMZ en los primeros minutos de irradiación con 2,5 kJ L⁻¹ de Q_{UV}, mientras que el TBZ requiere mayor cantidad de energía UVA acumulada en el sistema (12,5 kJ L⁻¹). Por otro lado, el ACP no se degrada por completo durante el tratamiento fotocatalítico, alcanzándose un grado de degradación del 78% con 35 kJ L⁻¹ de Q_{UV}. Estos resultados son similares a los descritos en la sección 5.4 obtenidos en ausencia de contaminación microbiana y en agua destilada.

De acuerdo a los resultados obtenidos, el TiO₂ es eficiente tanto en la inactivación de *E. coli* como en la degradación de los compuestos ACP, IMZ y TBZ. Sin embargo, como se estudió anteriormente la eficiencia del catalizador se ve comprometida cuando la matriz del medio acuoso comienza a ser más compleja, por lo que el tratamiento fotocatalítico con TiO₂ inmovilizado se recomienda para la investigación en el uso de aguas menos complejas como agua para riego, de pozo, aguas que suelen ser blandas o moderadamente duras, es decir, aguas sin elevada carga orgánica y/o elevada conductividad

Referencias

Abraham J. V., Butler R. D. and Sigee D. C., Ciliate Populations and metals in an activated-sludge plant, *Water Research*, 31: 5 (1997), pp. 1103-1111.

Aguado D., Montoya T., Ferrer J., Seco A., Relating ions concentration variations to conductivity variations in a sequencing batch reactor operated for enhanced biological phosphorus removal, *Environmental Modelling & Software*, 21 (2006), pp.845-851.

Alrousan D. M. A, Dunlop P. S. M., McMurray T. A., Byrne J. A., Photocatalytic inactivation of *E. coli* in surface water using immobilised nanoparticle TiO₂ films, *Water Research*, 43 (2009), pp. 47–54.

Al-Shahwani S. M. and N. J. Horan N. J., The use of protozoa to indicate changes in the performance of activated sludge plants, *Water Research*, 25: 6 (1991), pp. 633-638.

Araña J., Rodríguez C.F., Melián J.A.H., Díaz O.G., Peña J.P., Comparative study of photocatalytic degradation mechanisms of pyrimethanil, triadimenol, and resorcinol, *Journal of Solar Energy Engineering, Transactions of the ASME*, 130: 4 (2008), pp. 0410021-0410028.

Ayo B., Latatu A., Artolozaga I., Jürgens K. and Iriberry J., Factors affecting preference responses of the freshwater ciliate *Uronema nigricans* to bacterial prey, *Journal Eukaryotic Microbiology*, 56: 2 (2009), pp. 188-193.

Bassin J. P., Kleerebezem R., Muyzer G., Rosado A. S., Loosdrecht M. C., Dezotti M. M., Effect of different salt adaptation strategies on the microbial diversity, activity, and settling of nitrifying sludge in sequencing batch reactors, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 93 (2012), pp.1281-1294.

Bergtold M., Mayr G., Traunspurge W., Nematodes in wastewater biofilms-Appearance and density of species in three biofilter reactors, *Water Research*, 41 (2007), pp. 145–151.

Boudina A., Emmelin C., Baaliouamer A., Grenier-Loustalot M. F., Chovelon J. M., Photochemical behaviour of carbendazim in aqueous solution, *Chemosphere*, 50 (2003), pp. 649–655.

Campos J. L., Garrido-Fernández J. M., Méndez R., Lema J. M., Nitrification at high ammonia loading rates in an activated sludge unit, *Bioresource Technology*, 68: 2 (1999), pp. 141–148.

Calza P, Baudino S, Aigotti R, Baiocchi C and Pelizzetti E, Ion trap tandem mass spectrometric identification of thiabendazole phototransformation products on titanium dioxide. *Journal Chromatography A*, 984 (2003), pp. 59–66.

Chen J. Q., Wang D., Zhu M. X., Gao C. J., Photocatalytic degradation of dimethoate using nanosized TiO₂ powder, 207: 1-3 (2007), pp. 87-94.

Collado S., Laca A., Diaz M., Effect of intermediate compounds and products on wet oxidation and biodegradation rates of pharmaceutical compounds, *Chemosphere*, 92 (2013), pp. 207–212.

Dai S., Wu Y., Sakai T., Du Z., Sakai H., Abe M., Preparation of highly crystalline TiO₂ nanostructures by acid-assisted hydrothermal treatment of hexagonal-structured nanocrystalline titania/cetyltrimethylammonium bromide nanoskeleton, *Nanoscale Research Letters*, 5 (2010), pp. 1829–1835.

Daia K., Zhang X., Fan K., Peng T., Weic B., Hydrothermal synthesis of single-walled carbon nanotube–TiO₂ hybrid and its photocatalytic activity, *Applied Surface Science*, 270 (2013), pp. 238–244.

Dalida P. L. M., Amer K. M. S., Su C. C., Lu M. C., Photocatalytic degradation of acetaminophen in modified TiO₂ under visible irradiation, *Environmental Science and Pollution Research*, 21 (2014), pp. 1208–1216.

Dalrymple O. K., Stefanakos E., Trotz M. A., Goswamia Y. D., A review of the mechanisms and modeling of photocatalytic disinfection, *Applied Catalysis B: Environmental*, 98 (2010), pp. 27–38.

Dell'arciprete M. L., Santos-Juanes L., Sanz A. A., Vicente R., Amat A. M., Furlong J. P., Mártire D. O. and González M. C., Reactivity of hydroxyl radicals with neonicotinoid insecticides: mechanism and changes in toxicity, *Photochemistry Photobiology Sciences* 8 (2009), pp. 1016–1023.

Deshmukh M. and Shripanavar C., Synthesis of N'-Carbamoyl-N-[(6-chloropyridin-3-yl)methyl] ethanimidamide, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 3: 5 (2011), pp. 636-637.

Domènech X., Jardim W. F. y Litter M. I., Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, Editor. Miguel A. Blesa (para CYTED), ISBN: 987-43-3809-1 (2001), cap. 1, p. 9.

Doorslaer X. V., Heyndericx P. M., Demeester K., Debever K., Langenhove H. V. and Dewulf J., TiO₂ mediated heterogeneous photocatalytic degradation of moxifloxacin: operational variables and scavenger study, *Applied Catalysis B: Environment*, 111–112 (2012), pp. 150–156.

Fernandes H., Jungles M. K., Hoffmann K., Antonio R. V., Costa R. H. R., Full-scale sequencing batch reactor (SBR) for domestic wastewater: Performance and diversity of microbial communities, *Bioresource Technology*, 132 (2013), pp. 262-268.

Fernández-Ibáñez P., Blanco J., Malato S., Nieves J. F., Application of the colloidal stability of TiO₂ particles for recovery and reuse in solar photocatalysis, *Water Research*, 37 (2003), pp. 3180–3188.

Fernández-Ibáñez, P.; de las Nieves, F. J.; Malato, S.. Titanium dioxide/electrolyte solution interface: Electron transfer phenomena. *Journal of Colloid and Interface Science*, 227 (2000), pp. 510-516.

García-Fernández I., Fernández-Calderero I., Polo-López M. I., Fernández-Ibáñez P., Disinfection of urban effluents using solar TiO₂ photocatalysis: A study of significance of dissolved oxygen, temperature, type of microorganism and water matrix, *Catalysis Today*, 240 (2015), pp. 30–38.

Ghafari S., Hasan W., Aroua M. K., A kinetic study of autohydrogenotrophic denitrification at the optimum pH and sodium bicarbonate dose, *Bioresource Technology*, 101 (2010), pp. 2236–2242.

Gomis J., Prevot A. B., Montoneri E., González M. C., Amat A. M., Mártire D. O., Arques A. and Carlos L., Waste sourced bio-based substances for solar driven wastewater remediation: photodegradation of emerging pollutants, *Chemical Engineering Journal*, 235 (2014), pp. 236–243.

Golge O., Kabak B., Determination of 115 pesticide residues in oranges by high-performance liquid chromatography–triple-quadrupole mass spectrometry in combination with QuEChERS method, *Journal of Food Composition and Analysis*, 41 (2015), pp. 86-97.

Gumy D, Morais C., Bowen P., Pulgarin C., Giraldo S., R. Hajdu R., Kiwi J., Catalytic activity of commercial of TiO₂ powders for the abatement of the bacteria (*E. coli*) under solar simulated light: Influence of the isoelectric point, *Applied Catalysis B: Environmental*, 63 (2006), pp. 76–84.

Guo J., Peng Y., Yang X., Wang Z., Zhu A., Changes in the microbial community structure of filaments and floc formers in response to various carbon sources and feeding patterns, *Applied Microbiology and Biotechnolgy*, 98 (2014), pp. 7633–7644.

Guohong X., Guoguang L., Dezhi S. and Liqing Z., Kinetics of acetamiprid photolysis in solution, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 82 (2009), pp. 129–132.

Guzsvany V. J., Csanádi J. J., Lazic S. D. and Gaal F. F., Photocatalytic degradation of the insecticide acetamiprid on TiO₂ catalyst, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 20 (2009), pp.152–159.

Grieken V. R., Marugan J., Sordo C., Pablos C., Comparison of the photocatalytic disinfection of *E. coli* suspensions in slurry, wall and fixed-bed reactors, *Catalysis Today*, 144 (2009), pp. 48–54.

Hazime R., Nguyen Q. H., Ferronato C., Salvador A., Jaber F. and Chovelon J. M., Comparative study of imazalil degradation in three systems: UV/TiO₂, UV/K₂ S₂O₈ and UV/TiO₂/K₂S₂O₈. *Applied Catalysis B: Environmental*, 144 (2014), pp. 286–291.

Hazime R., Ferronato C., Finea L., Salvador A., Jaber F., Chovelon J. M., Photocatalytic degradation of imazalil in an aqueous suspension of TiO₂ and influence of alcohols on the degradation, *Chemosphere*, 89 (2012), pp. 293–301.

Helali S., Polo-López M. I., Fernández-Ibáñez P., Ohtani B., Amano F., Malato S., Guillard C., Solar photocatalysis: A green technology for *E. coli* contaminated water disinfection. Effect of concentration and different types of suspended catalyst, 276 (2014), pp. 31–40.

Henze M., Gujer W., Mino T., van Loosdrecht M. V., Active sludge models ASM 1, ASM2, ASM2d, ASM3, international water association (IWA), IWA Publishing 2000, London, UK.

Henze M., Harremoës P., Jansen C. J. L., Arvin E., Wastewater treatment biological and chemical processes 3th Ed, Editorial Springer, ISABN: 3-540-42228-5, (2000), pp. 89-93.

Holman J. B., Wareham D. W, COD, ammonia and dissolved oxygen time profiles in the simultaneous nitrification/denitrification process, *Biochemical Engineering Journal*, 22 (2005), pp. 125-133.

Hosseini S. N., Borghei S. M., Vossoughi M., Taghavinia N., Immobilization of TiO₂ on Perlite granules for photocatalytic degradation of phenol, *Applied Catalysis B: Environmental*, 74 (2007), pp. 53-62.

Housari F., Vione D., Chirona S. and Barbati S., Reactive photoinduced species in estuarine waters. Characterization of hydroxyl radical, singlet oxygen and dissolved organic matter triplet state in natural oxidation processes, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 9 (2010), pp. 78-86.

http://www.academia.edu/591026/Testing_the_reliability_of_protozoa_as_indicators_of_wastewater_treatment_plant_performance [08-08-2014]

http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/bioindicators/upload/2007_07_10_methods_method_200_7.pdf [03-06-2014].

Ivanova I., Schneidera J., Gutzmann H., Kliemann J. O., Gärtner F., Klassen T., Bahnemann D., Mendivea C. B., Photocatalytic degradation of oxalic and dichloroacetic acid on TiO₂ coated metal substrates, *Catalysis Today*, 209 (2013), pp. 84– 90.

Jelic A., Gros M., Ginebreda A., Cespedes-Sánchez, Ventura F., Petrovic M., Barcelo M., Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment, *Water Research*, 45 (2011), pp. 1165-1176.

Jozić S., Morović M., Šolić M., Krstulović N., Ordulj M., Effect of solar radiation, temperature and salinity on the survival of two different strains of *escherichia coli*, 23: 8 (2014), pp. 1852-1859.

Kajitvichyanukul P., Amornchat P., Effects of diethylene glycol on TiO₂ thin film properties, prepared by sol–gel process, Science and Technology of Advanced Materials 6 (2005), pp. 344–347.

Karahana Ö, Dogruela S., Dulekgurgen E., Orhon D., COD fractionation of tannery wastewaters—Particle size distribution, biodegradability and modeling, Water research, 42 (2008), pp. 1083 – 1092.

Keane D. A., McGuigan, K. G., Ibáñez P. F., Polo-López M. I., Byrne J. A., Dunlop P.S.M., O'Shea K., Dionysiou D. D., Pillai S.C., Solar photocatalysis for water disinfection: Materials and reactor design, Catalysis Science and Technology, 4: 5 (2014), pp. 1211-1226.

Khue D. N., Chat N. V., Minh D. B., Lam T. D., Lan P. H., Loi V. D., Degradation and mineralization of 2,4,6-trinitroresorcine in various photochemical systems, Materials Science and Engineering C, 33 (2013), pp. 1975–1982.

Kiwi J. and Nadtochenko V., New Evidence for TiO₂ Photocatalysis during Bilayer Lipid Peroxidation, Journal Physic and Chemistry B, 108 (2004), pp. 17675-17684.

Klimiuk E, Kulikowska D, Organics removal from landfill leachate and activated sludge production in SBR reactors, Waste Management, 26 (2006), pp. 1140–1147.

Kodesova R., Kocárek M., Kodes V., Drábek O., Kozáka J., Hejtmánková H., Pesticide adsorption in relation to soil properties and soil type distribution in regional scale, Journal of Hazardous Materials, 186 (2011), pp. 540–550

Lapinski J, Tunnacliffe A, Reduction of suspended biomass in municipal wastewater using bdelloid rotifers, Water Research, 37 (2003), pp. 2027–2034.

Madigan M., Martinko J. M., Stahl D. A., Clark D. P., Brock Biology of microorganism 13th. Edition, Editorial Pearson ISBN-13: 978-0-321-64963-8, (2011), pp. 86.

Madoni P., A sludge biotic index (SBI) for the evaluation of the biological performance of activated sludge plants based on the microfauna analysis, Water Research, 28: 1 (1994), pp. 67-75.

Maeng S. K., Choi B. G., Lee K. T., Song K. G., Influences of solid retention time, nitrification and microbial activity on the attenuation of pharmaceuticals and estrogens in membrane bioreactors, Water Research ,47 (2013), pp. 3151-3162.

Malato S., Blanco J., Richter C., Braun B., Maldonado M. I., Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic oxidizing species, Applied Catalysis B: Environmental, 17 (1998), pp. 347-356.

- Marugán J., López-Muñoz M. J., Aguado J., Grieken R. On the comparison of photocatalysts activity: A novel procedure for the measurement of titania surface in TiO₂/SiO₂ materials, *Catalysis Today*, 124: 3–4 (2007), pp. 103–109.
- Marugán J., López-Muñoz M. J., Gernjak W. and Malato S. Fe/TiO₂/pH Interactions in solar degradation of imidacloprid with TiO₂/SiO₂ photocatalysts at Pilot-Plant Scale, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45 (2005), pp. 8900-8908.
- Medina-Ramirez I., Luo Z., Bashir S., Mernaughd R. and Liu J. L., Facile design and nanostructural evaluation of silver-modified titania used as disinfectant, *Dalton Trans*, 40 (2011), p. 1047.
- Melián E. P., González Díaz O. G., Rodríguez J. M. D., Araña J., Peña J. P., Adsorption and photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol in TiO₂ suspensions. Effect of hydrogen peroxide, sodium peroxodisulphate and ozone, *Applied Catalysis A: General*, 455 (2013), pp. 227– 233.
- Mitsionis A. I., Vaimakis T. C., The effect of thermal treatment in TiO₂ photocatalytic activity, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 112: 2 (2013), pp. 621-628.
- Murthy N. B. K., Moza N. P., Hustert K., Raghu K. and Kettrup A., Photolysis of thiabendazole in aqueous solution and in the presence of fulvic and humic acids. *Chemosphere*, 33 (1996), pp. 1915–1920.
- Nahhal E. Y. Z., Development of controlled release formulations of thiabendazole, *Journal of Agricultural Chemistry and Environment*, 3: 1 (2014), pp. 1-8.
- Nguyen N. L., Hai F. I., Kang J., Price W. E, Nghiem L. D., Removal of trace organic contaminants by a membrane bioreactor–granular activated carbon (MBR–GAC) system, *Bioresource Technology*, 113 (2012), pp.169–173.
- Ollis, D., Hsiao, C., Budiman, L., Lee, C., Heterogeneous photoassisted catalysis: conversions of perchloroethylene, dichloroethane, chloroacetic acids and chlorobenzenes. *Journal of catalysis*, 88 (1984), pp. 89–96.
- Panayotov D. A., Burrows S. P. and Morris J. R., Photooxidation mechanism of methanol on rutile TiO₂ nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C.*, 116 (2012), pp. 6623–6635.
- Pavel B., Domingo L. R., Jornet D., Tormos R. and Miranda M. A., The triplet excited state of the bioactive compound thiabendazole. Characterization and suitability as reporter for cyclodextrin complexation. *Chemical Physics Letters*, 525–526 (2012), pp.166–170.
- Pelaez M., Cruz A. A., O’Shea K., Falaras P., Dionysiou D. D., Effects of water parameters on the degradation of microcystin-LR under visible light-activated TiO₂ photocatalyst, *Water Research*, 45 (2011), pp. 3787-3796.

- Polo-López, M. I., Fernández-Ibáñez P., García-Fernández I., Oller I., Salgado-Tránsito I., Sichel C., Resistance of *Fusarium* sp spores to solar TiO₂ photocatalysis: Influence of spore type and water (scaling-up results), 85: 8 (2010), pp. 1038-1048.
- Prieto-Rodríguez L., Miralles-Cuevas S., Oller I, Fernández-Ibáñez P., Agüera A., Blanco J., Malato S., Optimization of mild solar TiO₂ photocatalysis as a tertiary treatment for municipal wastewater treatment plant effluents, *Applied Catalysis B: Environmental*, 128 (2012), pp. 119– 125.
- Radjenović J., Petrovic M., Barceló D., Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment, *Water Research*, 43 (2009), pp. 831–841.
- Rizzo L., Manaia C., Merlin C., Schwartz T., Dagot C., Ploy M.C, Michael I., Fatta-Kassinos D., Urban wastewater treatment plants as hotspots for antibiotic resistant bacteria and genes spread into the environment: A review, *Science of the Total Environment*, 447 (2013), pp. 345–360.
- Rojas R., Morillo J., Usero J., Delgado-Moreno L., Gan J., Enhancing soil sorption capacity of an agricultural soil by addition of three different organic wastes. *Science of the Total Environment*, 458:460 (2013), pp. 614–623.
- Saien J., Khezrianjoo S., Degradation of the fungicide carbendazim in aqueous solutions with UV/TiO₂ process: Optimization, kinetics and toxicity studies, *Journal of Hazardous Materials*, 157 (2008), pp. 269–276.
- Santiago D. E., Araña J., González-Díaz O., Alemán-Dominguez M. E., Acosta-Dacal A. C., Fernandez-Rodríguez C., Pérez-Peña J., Doña-Rodríguez J. M., Effect of inorganic ions on the photocatalytic treatment of agro-industrial wastewaters containing imazalil, *Applied Catalysis B: Environmental*, 156–157 (2014), pp. 284–292.
- Santiago D. E., Doña-Rodríguez J. M., Araña J., Fernández-Rodríguez C., González-Díaz O., Pérez-Peña J. and Silva A. M. T., Optimization of the degradation of imazalil by photocatalysis: comparison between commercial and lab-made photocatalysts, *Applied Catalysis B: Environment*, 138 (2013), pp. 2391–2400.
- Sasahara T., Ogawa T., Treatment of brewery effluent. Part VIII: Protozoa and metazoa found in the activated sludge process for brewery effluent, *Protist, MONATSSCHR. BRAUWISS*, 36: 11 (1983), pp. 443-448
- Segota S., Curkovic L., Ljubas D., Svetlicic V., Houra I. F., Tomasic N., Synthesis, characterization and photocatalytic properties of sol-gel TiO₂ films, *Ceramics International*, 37 (2011), pp. 1153-1160.
- Sichel C., Blanco J., Malato S., Fernández-Ibáñez P., Effects of experimental conditions on *E. coli* survival during solar photocatalytic water disinfection, 189: 2–3, (2007), pp. 239–246.

- Sing K. S. W., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure and Applied Chemistry*, 57: 4 (1984), pp. 603–619.
- Su C., Hong B. Y., Tseng C. M., Sol–gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide, *Catalysis Today*, 96 (2004), pp. 119–126.
- Stolt S, Steudte S., Igartua A., Stepnowski P., The biodegradation of ionic liquids - the view from a chemical structure perspective (Review), *Current Organic Chemistry*, 15: 12 (2011), pp. 1946-1973.
- Tizaoui C., Mezughi K., Bickley R., Heterogeneous photocatalytic removal of the herbicide clopyralid and its comparison with UV/H₂O₂ and ozone oxidation techniques, *Desalination*, 273 (2011), pp. 197–204.
- Tseng D. H., Juang L. C. and Huang H. H., Effect of Oxygen and Hydrogen Peroxide on the Photocatalytic Degradation of Monochlorobenzene in TiO₂ Aqueous Suspension, *International Journal of Photoenergy* (2012), Article ID 328526, 9 pages, DOI:10.1155/2012/328526.
- Vione D. Minella M., Maurino V., Minero C., Indirect photochemistry in sunlit surface waters: Photoinduced production of reactive transient species, *Chemistry - A European Journal*, 20: 34 (2014), pp. 10590-10606.
- Wang K. H, Hsieh YH, Wu CH and Chang CY, The pH and anion acts on the heterogeneous photocatalytic degradation of o-methylbenzoic acid in TiO₂ aqueous suspension. *Chemosphere*, 40 (2000), pp. 389–394.
- Wang L. and Govind R., Organic Compounds on Wastewater Solids: Mechanism and Modeling, *Environmental Sciences and technology*, 27 (1993), pp.152-158.
- Xekoukoulotakis N. P., Drosoua C., Brebou C., Chatzisyneon E., Hapeshib E., Fatta-Kassinou D., Mantzavinos D., Kinetics of UV-A/TiO₂ photocatalytic degradation and mineralization of the antibiotic sulfamethoxazole in aqueous matrices, *Catalysis Today*, 161 (2011), pp. 163–168.
- Xu Q., Anderson M. A., Synthesis of porosity controlled ceramic membranes, *Journal Material Research*, 6: 5 (1991), pp.1073.
- Yang L., Yu L. E. and Ray M. B., Photocatalytic oxidation of paracetamol: dominant reactants, intermediates, and reaction mechanisms. *Environ Sciences and Technology*, 43 (2009), pp. 460–465.
- Yang S. F., Lin C. F., Lin A. Y. C., Hong P. K. A., Sorption and biodegradation of sulfonamide antibiotics by activated sludge: Experimental assessment using batch data obtained under aerobic conditions, *Water Research*, 45 (2011), pp. 3389- 3397.

Yu J. Zhao X. Effect of surface microstructure on the super-hydrophilic property of the sol-gel derived porous TiO₂ thin films, *Journal of Materials Science Letters*, 20 (2001), pp. 671– 673.

Zabar R., Komel T., Fabjan J., Kralj M. B., Trebše P., Photocatalytic degradation with immobilised TiO₂ of three selected neonicotinoid insecticides: Imidacloprid, thiamethoxam and clothianidin, *Chemosphere*, 89 (2012), pp. 293–301.

Zalazar C. S., Romero R. L., Martín C. A, Cassano A. E., Photocatalytic intrinsic reaction kinetics I: Mineralization of dichloroacetic acid, *Chemical Engineering Science*, 60 (2005), pp. 5240 – 5254.

Zhu X., Nanny M. A., Butler E. C., Effect of inorganic anions on the titanium dioxide-based photocatalytic oxidation of aqueous ammonia and nitrite, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 185 (2007), pp. 289–294.

6. CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Una vez presentados y discutidos los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, y en base a los objetivos planteados, se exponen las conclusiones extraídas del mismo:

1. Tras evaluar la actividad fotocatalítica del TiO_2 inmovilizado en esferas de vidrio utilizando diferentes contaminantes orgánicos en diferentes matrices de agua, tanto a escala laboratorio como a escala planta piloto (captadores solares tipo CPC), se concluye que el TiO_2 inmovilizado ensayado es mecánicamente estable y mantiene la actividad fotocatalítica después de 5 ciclos de tratamiento utilizando acetaminofén como compuesto modelo en efluente real de EDAR.
2. La presencia de compuestos orgánicos/inorgánicos en el agua residual tratada reduce el porcentaje de degradación tanto del acetaminofen como de la mezcla de plaguicidas (acetamiprid, imazalil y tiabendazol). La degradación completa de los contaminantes depende de la complejidad de la matriz acuosa en la que se encuentren, así como de la naturaleza química del compuesto.
3. El estudio de las especies fotogeneradas que contribuyen a la degradación del acetamiprid, imazalil y tiabendazol durante el tratamiento con TiO_2 inmovilizado llevó a la conclusión que el radical $\bullet\text{OH}$ es el principal responsable de la degradación del acetamiprid, mientras que en la eliminación del tiabendazol, participan tanto la fotólisis como el radical $\bullet\text{OH}$. En el caso del imazalil, éste sufrió degradación por fotólisis, y su adsorción favoreció su reacción con las especies reactivas que se encuentran presentes en la superficie del catalizador, principalmente con el $\text{O}_2^{\bullet-}$. Por otro lado, la degradación de la mezcla de plaguicidas dio lugar a la formación de intermedios de reacción que actuaron como fotosensibilizadores favoreciendo su eliminación.
4. A pesar de la elevada variabilidad en las características físico-químicas del agua residual obtenida en Cítricos del Andarax, y gracias a su elevada

biodegradabilidad promedio, el sistema biológico RLF mostró una elevada eficiencia como tratamiento secundario de estas aguas residuales de carácter industrial, tanto en modo de operación discontinuo como continuo.

5. El sistema RLF operado en modo discontinuo con tiempos de residencia entre 2,5 y 3 días, presentó una capacidad máxima de tratamiento de 0,44 mg de COD h⁻¹ L⁻¹ ocupado por soportes, mientras que la capacidad máxima de eliminación de NT y de nitrificación fue de 0,15 mg de NT h⁻¹ L⁻¹ y 0,10 mg de N-NH₄⁺ h⁻¹ L⁻¹ ocupado por soportes.
6. El sistema RLF operado en modo continuo alcanzó un caudal máximo de tratamiento de 4.0 mL min⁻¹ lo que corresponde a una capacidad máxima de tratamiento de 0,60 mg de COD h⁻¹ L⁻¹ ocupado por soportes. La capacidad máxima de eliminación de NT y de nitrificación fue de 0,013 mg de NT h⁻¹ L⁻¹ y 0,013 mg de N-NH₄⁺ h⁻¹ L⁻¹ ocupado por soportes, siendo la eliminación del NT un proceso lento.
7. Para ambos modos de operación del RLF, los procesos de nitrificación y desnitrificación fueron incompletos, debido a la limitación que sufrieron los parámetros óptimos que favorecen dichos procesos: pH, OD y la relación C/N.
8. El seguimiento de la concentración de microcontaminantes (plaguicidas en su mayoría) detectados en el agua residual de Cítricos del Andarax, a lo largo de su tratamiento en el RLF, determinó la presencia de ciertos plaguicidas en el efluente (acetamiprid, tiabendazol, imazalil, carbendazim, pirimetanil, miclobutanil y propamocarb), principalmente durante la operación en continuo. Por otro lado, otros plaguicidas (dimetoato, imidacloprid, procloraz y pirimicarb) fueron completamente eliminados en el tratamiento secundario en RLF.
9. El sistema combinado RLF/TiO₂ inmovilizado sobre esferas de vidrio favorece la eliminación parcial de pirimicarb (88%), imazalil (88%), propamocarb (83%) y pirimetanil (50%), tras una energía UV acumulada de 18 kJ L⁻¹.

10. La adición de concentraciones superiores de acetamiprid, imazalil y tiabendazol, normalmente presentes en el efluente real de Cítricos del Andarax permitió evaluar con menor error analítico la concentración de equilibrio de adsorción de dichos plaguicidas sobre el biofilm. El orden de adsorción fue acetamiprid>tiabendazol>imazalil, resultado totalmente en concordancia con los valores de coeficiente de partición ($\log K_{ow}$) para cada compuesto.
11. El tratamiento terciario fotocatalítico con TiO_2 inmovilizado en esferas de vidrio del efluente del RLF (tras el tratamiento del agua residual enriquecida con mayores concentraciones de la mezcla de plaguicidas), mostró una menor eficiencia en la eliminación de dichos contaminantes frente al tratamiento con TiO_2 en suspensión. Únicamente al adicionar peróxido de hidrógeno al tratamiento con TiO_2 inmovilizado se logró obtener eficiencias similares al proceso con catalizador suspendido y aumentar el porcentaje de degradación del tiabendazol y acetamiprid.
12. El tratamiento terciario fotocatalítico basado en TiO_2 inmovilizado en esferas de vidrio presentó una aceptable eficiencia no sólo para la eliminación de la mezcla de plaguicidas seleccionada en este estudio, sino también para la desinfección de aguas mediante la inactivación de la bacteria *E. coli* (empleada como referencia).

CONCLUSION

According to the results presented and discussed in this study and considering the objectives stated in the beginning, it can be concluded that:

1. After evaluating the photocatalytic efficiency of TiO₂ immobilized on glass spheres for removal of persistent pollutants in different types of water, both at laboratory and pilot plant scale (CPC type solar collectors), the results showed that TiO₂ immobilized on glass spheres was photocatalytically active and mechanically stable after being reused for five cycles in real MWWTP secondary effluent using acetaminophen as a test compound.
2. The presence of organic/inorganic compounds in the matrix reduced the photocatalytic degradation rate of acetaminophen, and similar behavior was observed when a mixture of thiabendazole, acetamiprid and imazalil was treated. The complete degradation of the contaminants depends on the complexity of the aqueous matrix in which they are found, as well as the chemical nature of each compound.
3. A study of the photoreactive species ($\bullet\text{OH}$, $\text{O}\bullet^-$, h^+ , etc.) involved in the heterogeneous photocatalytic degradation of thiabendazole, imazalil and acetamiprid was done. The results indicated that direct photolysis and oxidation by $\bullet\text{OH}$ in the bulk are mainly responsible for thiabendazole degradation by the TiO₂/sunlight system. $\bullet\text{OH}$ in the bulk also seems to be mainly responsible for acetamiprid degradation, but does not seem to participate in the degradation of imazalil, for which photolysis, adsorption and reaction with $\text{O}\bullet^-$ are the main degradation pathways. Generation of intermediates able to act as photosensitizers could also be promoting degradation of the pesticides in the mixture.
4. Despite the high variability in the physicochemical characteristics of wastewater obtained in Citrus Andarax, and thanks to its high average biodegradability, the IBR biological system was highly efficient as a secondary treatment of the wastewater from industry, both in discontinuous and continuous operation.

5. The IBR system operated in discontinuous mode with resident time between 2 and 3 days showed a maximum mineralization capacity of $0.44 \text{ mg of DOC h}^{-1} \text{ L}^{-1}$ per volume of IBR occupied by supports, while the maximum removal of total nitrogen and nitrification capacity were $0.15 \text{ mg de NT h}^{-1} \text{ L}^{-1}$ y $0.10 \text{ mg of N-NH}_4^+ \text{ h}^{-1} \text{ L}^{-1}$ occupied by supports, respectively.
6. In continuous mode, the maximum treatment flow rate was 4.0 mL h^{-1} corresponding to a maximum mineralization capacity of $0.60 \text{ mg de DOC h}^{-1} \text{ L}^{-1}$ per volume of IBR occupied by supports. The maximum removal of total nitrogen and nitrification capacity were $0.013 \text{ mg de NT h}^{-1} \text{ L}^{-1}$ y $0.013 \text{ mg of N-NH}_4^+ \text{ h}^{-1} \text{ L}^{-1}$ occupied by supports, respectively. The removal of total nitrogen was a slow procedure.
7. In both discontinuous and continuous modes, the nitrification and denitrification were only partial due to the requirement of optimizing several operating parameters, such as pH, OD and limitation of DOC for maintaining an appropriate C/N ratio.
8. Monitoring of the concentration of trace elements (mostly pesticides) present in wastewater Citrus Andarax, along the IBR treatment, showed the presence of certain pesticides in the effluent (acetamiprid, thiabendazole, imazalil, carbendazim, pyrimethanil, myclobutanil and propamocarb). In addition, other pesticides (dimethoate, imidacloprid, prochloraz and pirimicarb) were completely eliminated in the secondary treatment IBR, mainly in continuous operation mode.
9. The combined system IBR/TiO₂ immobilized on glass spheres helps the partial removal of pirimicarb (88%), imazalil (88%), propamocarb (83%) and pyrimethanil (50%), following the UV accumulative energy of 18 kJ L^{-1} .
10. The addition of high concentration of acetamiprid, imazalil and thiabendazole in the real effluent from the Cítricos del Andarax allowed evaluating with less

analytical error the concentration of pesticides in their adsorption equilibrium on the biofilm. The order of adsorption was acetamiprid > thiabendazole > imazalil, these results were according with their partition coefficient ($\log K_{ow}$).

11. The effluent obtained after IBR treatment contained a residual concentration of the pesticides added at the beginning of the treatment. The residual pesticides in the effluent were treated by solar photocatalysis using TiO_2 immobilized on glass spheres in a CPC solar reactor. The result showed a lower efficiency in removing such contaminants versus treatment with TiO_2 in suspension. The degradation efficiency was improved when hydrogen peroxide was added. These results were comparable with TiO_2 in suspension and increased the degradation percentage of thiabendazole and acetamiprid.

12. The tertiary photocatalytic treatment with TiO_2 immobilized on glass spheres demonstrated an acceptable efficiency not only for removing the mixture of pesticides selected in this study, but also for disinfection of water by inactivating *E. coli* (used as reference).

Los resultados obtenidos en esta memoria han sido publicados en las siguientes revistas internacionales:

M. Jiménez-Tototzintle, I. Oller, A. Hernández-Ramírez, S. Malato, M. I. Maldonado, Remediation of agro-food industry effluents by biotreatment combined with supported TiO₂/H₂O₂ solar photocatalysis, *Chemical Engineering Journal*, 273 (2015), pp. 205–213.

M. Jiménez, M. Ignacio Maldonado, E. M. Rodríguez, A. Hernández-Ramírez, E. Saggiaro, I. Carra and J. Antonio Sánchez Pérez. Supported TiO₂ solar photocatalysis at semi-pilot scale: degradation of pesticides found in citrus processing industry wastewater, reactivity and influence of photogenerated species. *Journal of Chemistry Technology and Biotechnology*, 90 (2015), pp. 149-157.

Frutos de distintas colaboraciones relacionadas con el tema de la presente tesis doctoral se han publicado los siguientes trabajos:

Enrico Mendes Saggiaro, Anabela Sousa Oliveira, Daniel Forsin Buss, Danielly de Paiva Magalhães, Thelma Pavesi, **Margarita Jiménez**, Manuel Ignacio Maldonado, Luis Filipe Vieira Ferreira, Josino Costa Moreira, Photo-decolorization and ecotoxicological effects of solar compound parabolic collector pilot plant and artificial light photocatalysis of indigo carmine dye. *Dyes and Pigments* 113 (2015) 571-580.

Saggiaro E. M., Oliveira A. S., Pavesi T., **Tototzintle M. J.**, Maldonado M.I., Correia F. V., Moreira J. C., Solar CPC pilot plant photocatalytic degradation of indigo carmine dye in waters and wastewaters using supported-TiO₂: Influence of photodegradation parameters. *International Journal of Photoenergy*, (2015), pp. 1-12.

E. M. Saggiaro, A. S. Oliveira, T. Pavesi, **M. Jiménez**, M. I. Maldonado, F. V. Correia, J. Costa Moreira, Solar CPC pilot plant photocatalytic degradation of Bisphenol A in waters and wastewaters using suspended and supported-TiO₂. Influence of photogenerated species. *Environmental Science and Pollution Research* (2014), pp. 1-10.

I. Carra, S. Malato, **M. Jiménez**, M.I. Maldonado, J.A. Sánchez Pérez, Microcontaminant removal by solar photo-Fenton at natural pH run with sequential and continuous iron additions. *Chemical Engineering Journal* 235 (2014) 132–140.

ANEXOS

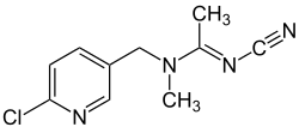
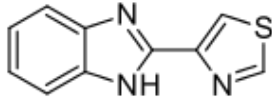
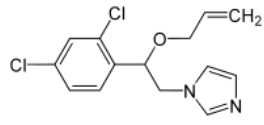
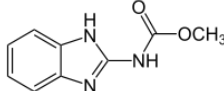
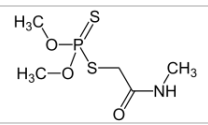
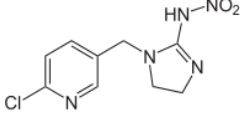
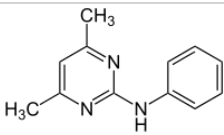
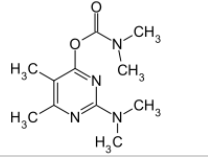
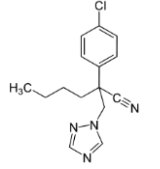
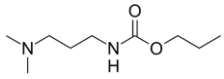
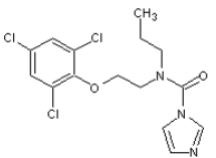
Anexo I

Directiva 2013/39/UE del parlamento europeo y del consejo de 12 de agosto de 2013 por la que se modifican las directivas 2000/60/CE y 2008/105/CE en cuanto a las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas.

LISTA DE SUSTANCIAS PRIORITARIAS EN EL ÁMBITO DE LA POLÍTICA DE AGUAS	
Sustancia prioritaria	Sustancia peligrosa prioritaria
Alacloro	Antraceno
Atrazina	Difeniléteres bromados
Benceno	Cadmio y sus compuestos
Clorfenvinfós	Cloroalcanos
Clorpirifós (Clorpirifós-etilo)	Ftalato de di(2-etilhexilo) (DEHP)
1,2-Dicloroetano	Endosulfán
Diclorometano	Hexaclorobenceno
Diurón	Hexaclorobutadieno
Fluoranteno	Hexaclorociclohexano
Isoproturón	Mercurio y sus compuestos
Plomo y sus compuestos	Nonilfenoles
Naftaleno	Pentaclorobenceno
Níquel y sus compuestos	Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP)
Octilfenoles	Compuestos de tributilestaño
Pentaclorofenol	Trifluralina
Simazina	Dicofol
Triclorobencenos	Ácido perfluoro-octano-sulfónico y sus derivados (PFOS)
Triclorometano (cloroformo)	Quinoxifeno
Aclonifeno	Dioxinas y compuestos similares
Bifenox	Hexabromociclododecanos (HBCDD)
Cibutrina	Heptacloro y epóxido de heptacloro
Cipermetrina	Heptacloro y epóxido de heptacloro
Diclorvós	
Hexabromociclododecanos (HBCDD)	
Terbutrina	

Anexo II

Propiedades fisicoquímicas de los plaguicidas encontrados en el efluente RLF.

Compuesto	Estructura química	Coefficiente de particion octanol/agua	Constante de disociación	Solubilidad
Acetamiprid 222,68 g/mol		Log K_{ow} = 0,8	pKa= 0,7	Solubilidad en agua a pH 7= $2,95 \times 10^{-3}$ mg/l a 24 °C
Tiabendazol 201,26 g/mol		Log K_{ow} = 2,48	pKa= 4,73 y 12	Solubilidad en agua a pH 7= 0,03 g/L a 20 °C
Imazalil 297,18 g/mol		Log K_{ow} = 3,82	pKa= 6,53	Solubilidad en agua a pH 7= 0,18 g/L a 30 °C
Carbendazim 191.18666 g/mol		Log K_{ow} = 1,52	pKa = 4.2	Solubilidad en agua a pH 7= 1.49 mg/l a 24 °C
Dimetoato 229.28 g/mol		Log K_{ow} = 0,5- 0,78	no se disocia	Solubilidad en agua 23,8 g/L a 20 °C
Imidacloprid 255.661 g/mol		Log K_{ow} = 0,57	pKa = 1.56 y 11.12	Solubilidad en agua 0,061 g/L a 20°C
Pirimetanil 199.25 g/mol		Log K_{ow} = 2,84	pKa = 3.52	Solubilidad en agua 0.121 g
Pirimicarb 238.28622 g/mol		Log K_{ow} = 1.7	pKa = 4.53	Solubilidad en agua 2,700 mg/l a 25 °C
Miclobutanil 288.77528 g/mol		Log K_{ow} = 2,94	pKa=	Solubilidad en agua 142 mg/L a 25 °C
Propamocarb 188.27 g/mol		Log K_{ow} = 0,87	pKa = 9.3	Solubilidad en agua a pH 7= 1005 g/L
Procloraz 376,67 g/mol		Log K_{ow} = 3,5	pka 3,8	Solubilidad en agua 26,5 a pH 5-9 (aumenta al disminuir el pH)