



DIPLOMA DE ESTUDIOS AVANZADOS

PROGRAMA DE DOCTORADO: Ingeniería de
Bioprocesos: Fármacos, Medioambiente y Alimentación.



Departamento de Ingeniería Química.
Universidad de Almería (2005-2006)



MEMORIA RESUMEN DEL PERÍODO DOCENTE (2003-2004)



➤ **GRUPO I:**

- ❖ **Procesos de Oxidación Avanzada: Aplicaciones Medioambientales.**
- ❖ **Cinética del Crecimiento de Microorganismos.**
- ❖ **Diseño y Análisis de Biorreactores.**

➤ **GRUPO II:**

- ❖ **Evaluación Económica de Bioprocesos.**
- ❖ **Metodología y Técnicas del Trabajo de Investigación Científico.**

➤ **GRUPO III:**

- ❖ **Genética Aplicada a la Biotecnología.**
- ❖ **Lípidos Estructurados.**





MEMORIA RESUMEN DEL PERÍODO DOCENTE (2003-2004)



PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA: APLICACIONES MEDIOAMBIENTALES

➤ Oxidación Avanzada:

Características de los Procesos Fotoquímicos Solares:

- ✓ Capaces de absorber fotones solares ($\lambda > 300$ nm).
- ✓ Utilizan la mayor parte posible del espectro solar.
- ✓ Capaces de llevar a cabo total mineralización de contaminantes orgánicos hasta CO_2 e iones.
- ✓ Reactividad no selectiva ante la mayoría de los compuestos orgánicos. Se pueden tratar simultáneamente.

➤ Tecnología. Reactores Solares:

Colectores Cilindro Parabólicos (CCPs):

- Alto Coste.
- Son Complejos.
- Altas necesidades de mantenimiento.



Colectores Cilindro-Parabólicos Compuestos (CPCs):

- Aprovecha radiación directa y difusa.
- Buena relación coste-efectividad.
- Fáciles de manejar.



MEMORIA RESUMEN DEL PERÍODO DOCENTE (2003-2004)



CINÉTICA DEL CRECIMIENTO DE MICROORGANISMOS

➤ **Curva de crecimiento de los microorganismos:**

Fases LAG, EXPONENCIAL, ESTACIONARIA y de MUERTE.

➤ **Modelos cinéticos aplicados al estudio del crecimiento de los microorganismos:**

Modelos no estructurados (Monod, Teissier, Moser, modelo de inhibición por sustrato para Monod y el modelo de inhibición por producto para Monod), modelos estructurados y modelos segregados.

➤ **Reactores en modo continuo y discontinuo:**

Reactores en discontinuo con más de un microorganismo (interacciones entre diferentes especies, fangos activados).

DISEÑO Y ANÁLISIS DE BIORREACTORES

➤ **Simulación de procesos biológicos mediante el software Super-Pro Designer:**

Ejemplo práctico: Tratamiento biológico de un plaguicida (Isoproturon), previamente tratado mediante proceso fotocatalítico de oxidación avanzada (foto-Fenton).





MEMORIA RESUMEN DEL PERÍODO DOCENTE (2003-2004)



EVALUACIÓN ECONÓMICA DE BIOPROCESOS

Factores económicos de los procesos (inversión, costos de producción, costos de inmovilizado y rentabilidad), estimación de los costos de producción (costos directos, costos fijos y adicionales) y estimación de los costos de inmovilizado.

METODOLOGÍA Y TÉCNICAS DEL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICO

El conocimiento científico, los objetivos y fines de la ciencia, los rasgos del método de investigación científico, fases del proceso de investigación, aspectos del proceso de investigación, etc.





MEMORIA DE LA INVESTIGACIÓN TUTELADA (2004-2005)

Degradación y Detoxificación mediante fotocatalisis solar de sustancias consideradas Contaminantes prioritarios por la Unión Europea



➤ PROBLEMÁTICA AMBIENTAL. LEGISLACIÓN EUROPEA.

❖ Estructura química de los plaguicidas seleccionados para esta investigación.

➤ PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA:

- ❖ Fotocatalisis heterogénea con TiO_2 .
- ❖ Fotocatalisis homogénea: Foto-Fenton.

➤ DETERMINACIONES ANALÍTICAS Y EVALUACIÓN DE LA TOXICIDAD.

➤ PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

➤ RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

➤ CONCLUSIONES.





MEMORIA DE LA INVESTIGACIÓN TUTELADA (2004-2005)



Degradación y Detoxificación mediante fotocatalisis solar de sustancias consideradas Contaminantes prioritarios por la Unión Europea

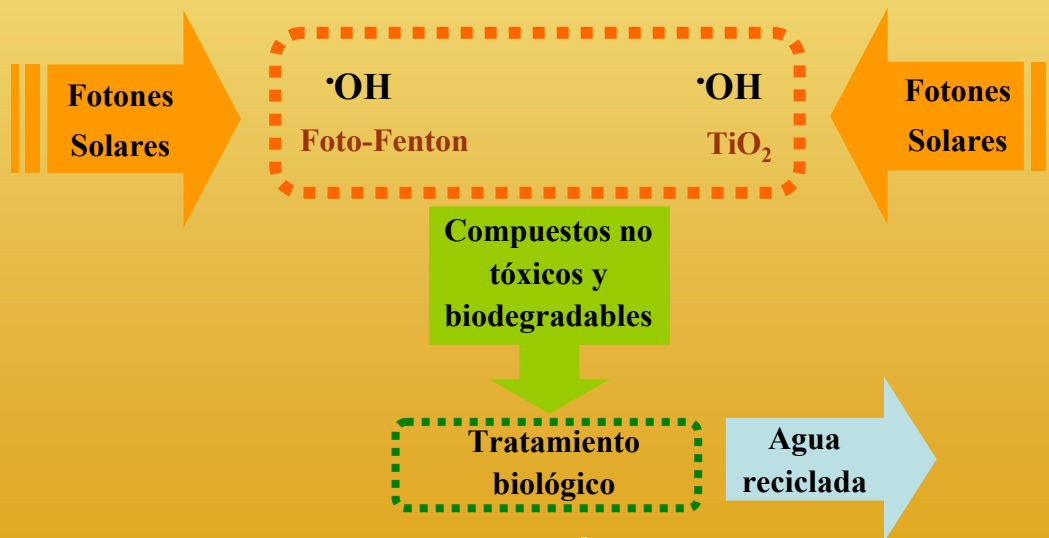
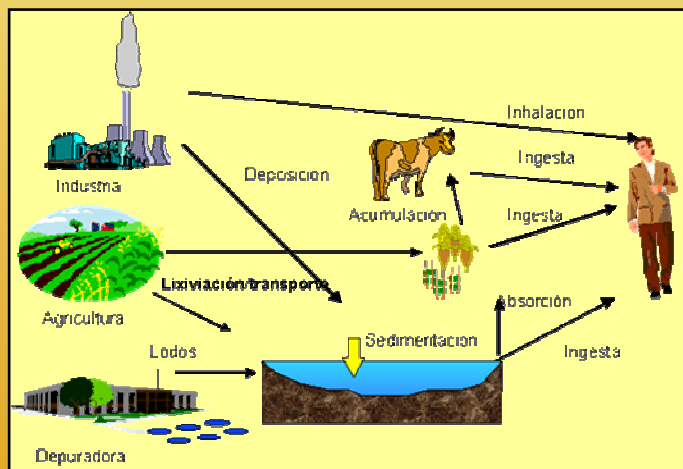
PROBLEMÁTICA AMBIENTAL. LEGISLACIÓN EUROPEA

✓ **Directiva WFD: Directiva Marco de Aguas (2000/60/EC):**

Marco legal para la priorización de sustancias contaminantes. Lista de 33 “Sustancias Contaminantes Prioritarias (PS)”: plaguicidas, metales pesados, hidrocarburos, etc.

✓ **Directiva IPPC: Prevención y el Control Integrados de la Contaminación (96/61/EC):**

Desarrollo de tecnologías para minimización de polución y el desarrollo del reciclado del agua.





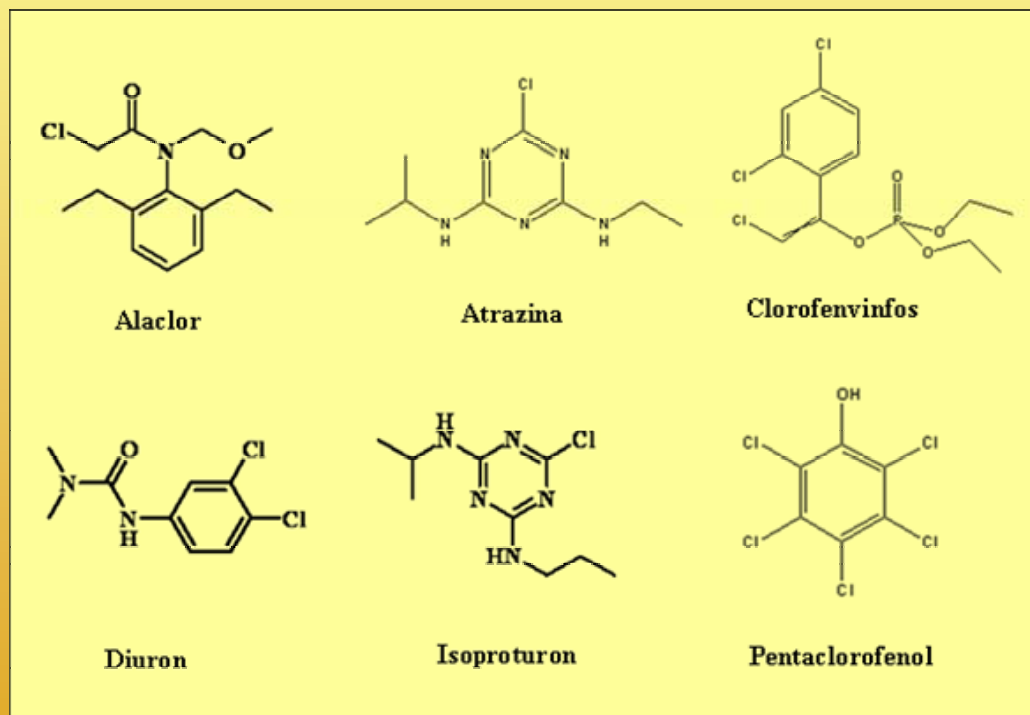
MEMORIA DE LA INVESTIGACIÓN TUTELADA (2004-2005)

Degradación y Detoxificación mediante fotocatalisis solar de sustancias consideradas Contaminantes prioritarios por la Unión Europea



PROBLEMÁTICA AMBIENTAL. LEGISLACIÓN EUROPEA

ESTRUCTURA QUÍMICA DE LOS PLAGUICIDAS SELECCIONADOS



Por sus características químicas los plaguicidas son contaminantes persistentes que resisten la degradación fotoquímica, química y bioquímica → su distribución y su vida media en el medioambiente es elevada debido a la alta solubilidad que presentan.



MEMORIA DE LA INVESTIGACIÓN TUTELADA (2004-2005)

Degradación y Detoxificación mediante fotocátalisis solar de sustancias consideradas Contaminantes prioritarios por la Unión Europea



PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POAs)

En un futuro próximo los POAs posiblemente se convertirán en uno de los recursos tecnológicos más utilizados en el tratamiento de aguas contaminadas con productos orgánicos, que no se pueden tratar mediante técnicas convencionales debido a su elevada estabilidad química y/o baja biodegradabilidad.

Fotocatálisis Heterogénea:

$\text{TiO}_2/h\nu/\text{O}_2$ (Fotocatálisis):



Fotocatálisis Homogénea:

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Fenton):



$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})/\text{UV}$ (Foto-Fenton):





MEMORIA DE LA INVESTIGACIÓN TUTELADA (2004-2005)

Degradación y Detoxificación mediante fotocatalisis solar de sustancias consideradas Contaminantes prioritarios por la Unión Europea



DETERMINACIONES ANALÍTICAS Y EVALUACIÓN DE LA TOXICIDAD

Carbono Orgánico Total (COT)



- Grado de mineralización → COT y Cromatografía iónica.
- Velocidad de degradación → HPLC-UV.
- Determinación H_2O_2 → yodometría.

Cromatografía Líquida de Alta resolución con detector UV (HPLC-UV)



Cromatografía Iónica: Aniones (DX600) y Cationes (DX120)





MEMORIA DE LA INVESTIGACIÓN TUTELADA (2004-2005)



Degradación y Detoxificación mediante fotocatalisis solar de sustancias consideradas Contaminantes prioritarios por la Unión Europea

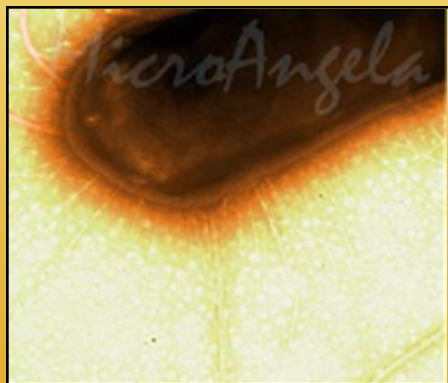
DETERMINACIONES ANALÍTICAS Y EVALUACIÓN DE LA TOXICIDAD

La evaluación de toxicidad se llevó a cabo mediante bioensayos con la bacteria marina *Vibrio fischeri*. En éstos se mide la reducción en la actividad bioluminiscente de la bacteria como consecuencia de la acción bloqueante o inhibidora de intermedios tóxicos generados durante los POAs.

Vibrio fischeri (*Photobacterium phosphoreum*, NRRL B-11177)

Porcentaje de Inhibición (INH %)

Analizador SDI Microtox®
Modelo 500



$$\text{INH \%} = \left(\frac{\Gamma}{1 + \Gamma} \right) \times 100$$

$$\Gamma = \left(\frac{R \times I_0}{I_t} \right) - 1$$

$$R = \frac{I_{C_t}}{I_{C_0}}$$





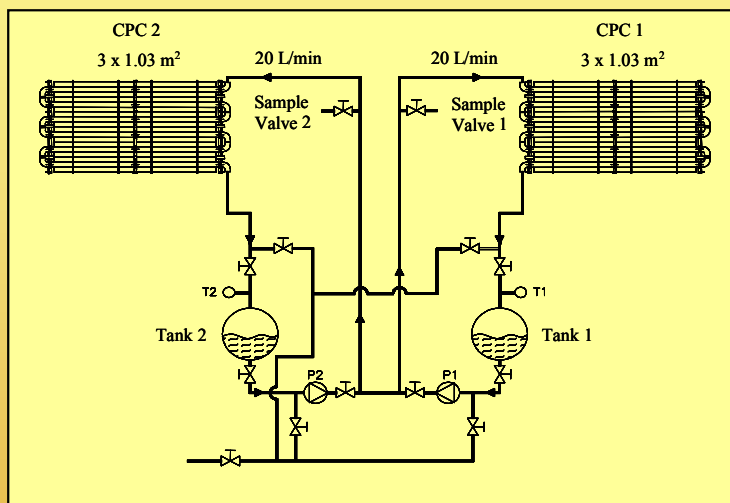
MEMORIA DE LA INVESTIGACIÓN TUTELADA (2004-2005)

Degradación y Detoxificación mediante fotocatalisis solar de sustancias consideradas Contaminantes prioritarios por la Unión Europea



PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

ESQUEMA DE FUNCIONAMIENTO DE LOS FOTOREACTORES CPC:



BRITE I (3 módulos) BRITE II (3 módulos) TUBOS PYREX CPC (ensayo con TiO_2)



- Experimentación en dos plantas piloto gemelas que operan en modo discontinuo.
- Cada fotoreactor constituido por tres módulos de CPC montados sobre una plataforma fija inclinada 37° (latitud local) (3.08 m^2 respectivamente).
- Volumen total de cada fotoreactor: **35 L**. Volumen total irradiado: **22L** (tubos Pyrex). **13L** de volumen muerto (tanque + tubos de polietileno de alta densidad). Caudal de **20 L/min**.
- Medida radiación solar mediante radiómetro de UV global inclinado 37° .





MEMORIA DE LA INVESTIGACIÓN TUTELADA (2004-2005)

Degradación y Detoxificación mediante fotocatalisis solar de sustancias consideradas Contaminantes prioritarios por la Unión Europea



PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Condiciones de Operación para Fotocatalisis Heterogénea:

- ✓ Temperatura y pH sin fijar.
- ✓ Concentración inicial de los plaguicidas: **50 mg/L**. Agua destilada como matriz.
- ✓ Concentración óptima de catalizador: **200 mg/L** TiO₂ (Degussa-P25).

Condiciones de Operación para Fotocatalisis Homogénea:

- ✓ Temperatura sin fijar. pH fijado entre **2.7 – 2.9** con H₂SO₄ 2N.
- ✓ Concentración inicial de los plaguicidas: **50 mg/L**. Agua destilada como matriz.
- ✓ Concentración de catalizador: **2 mg/L** y **55 mg/L** de Fe²⁺ (FeSO₄·7H₂O).
- ✓ Adición de H₂O₂ correspondiente al **200%** de la demanda química de oxígeno teórica.

$$t_{30W,n} = t_{30W,n-1} + \Delta t_n \frac{UV}{30} \frac{V_i}{V_T}; \quad \Delta t_n = t_n - t_{n-1}$$

t_{30W} → Tiempo de iluminación normalizado (30 W m⁻²)



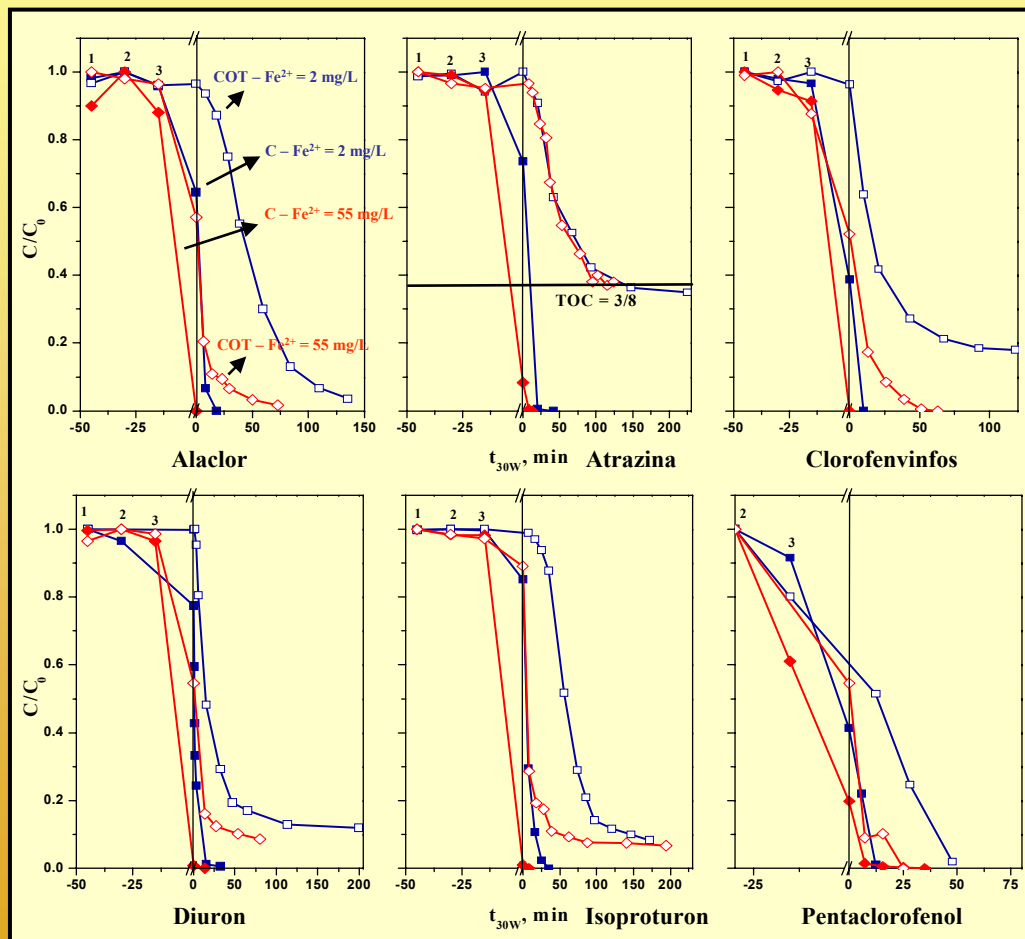


MEMORIA DE LA INVESTIGACIÓN TUTELADA (2004-2005)

Degradación y Detoxificación mediante fotocatalisis solar de sustancias consideradas Contaminantes prioritarios por la Unión Europea



RESULTADOS Y DISCUSIÓN



OBJETIVO I: Determinar la concentración óptima de catalizador (Fe^{2+}), en los procesos de foto-Fenton.

- Velocidad mineralización con $2 \text{ mg/L Fe}^{2+} < 55 \text{ mg/L Fe}^{2+}$.
- Durante la reacción de Fenton se obtuvo una escasa mineralización con 2 mg/L Fe^{2+} .
- La velocidad de mineralización después de la iluminación fue similar para ambas concentraciones de catalizador.
- El proceso foto-Fenton a baja concentración de Fe^{2+} (2 mg/L), es suficiente para mineralizar a los plaguicidas.



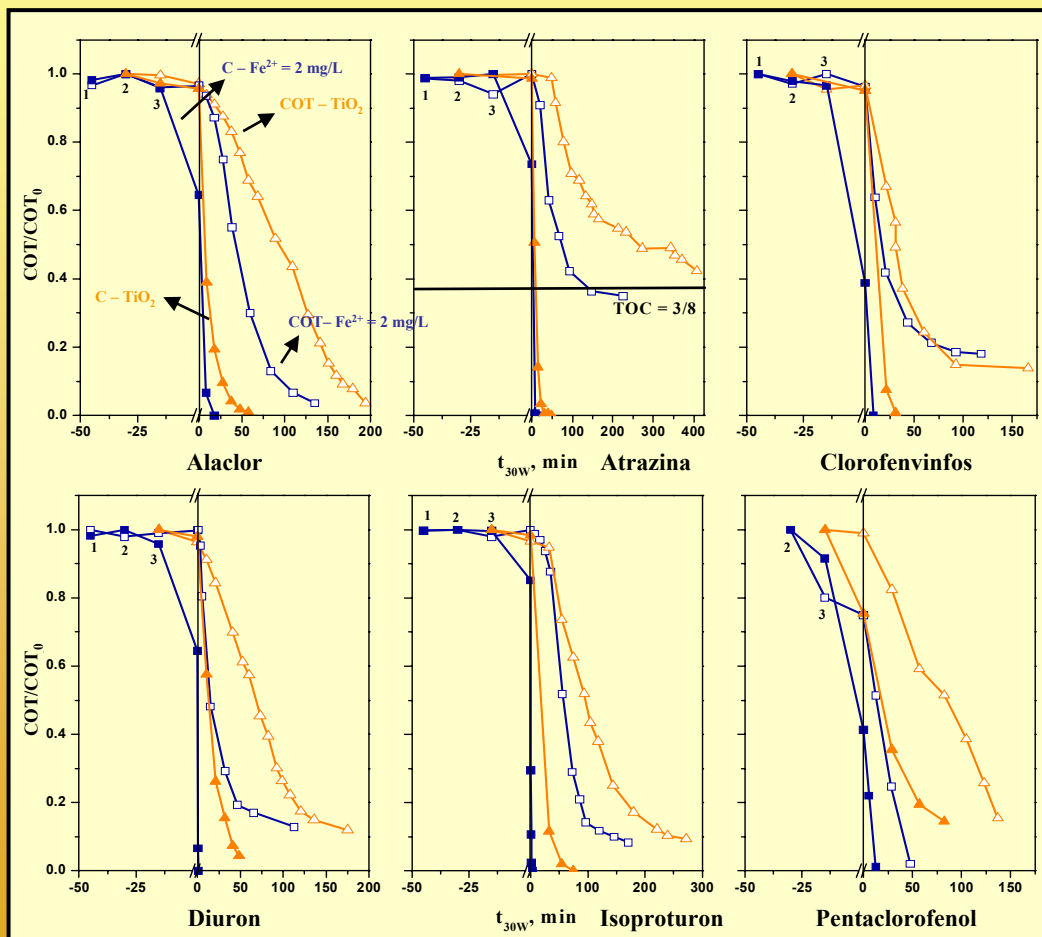


MEMORIA DE LA INVESTIGACIÓN TUTELADA (2004-2005)

Degradación y Detoxificación mediante fotocatalisis solar de sustancias consideradas Contaminantes prioritarios por la Unión Europea



RESULTADOS Y DISCUSIÓN



OBJETIVO II: Comparación directa entre los procesos foto-Fenton (2mg/L de Fe^{2+}), y fotocatalisis con TiO_2 .

- En todos los casos la fotocatalisis mediante foto-Fenton resulta más rápida y efectiva que con TiO_2 .
- Atrazina no se mineraliza completamente. El COT restante corresponde a las triazinas formadas al inicio del proceso.
- Todo el cloro orgánico fue recuperado completamente en forma de ión cloruro en todos los casos.
- Balance de nitrógeno total cerrado sólo para el alaclor. Todo el nitrógeno apareció en forma de NH_4^+ .
- Para diuron e isoproturon el 10% del COT difícil de degradar, tanto con TiO_2 como con foto-Fenton. Balance de nitrógeno sin cerrar.



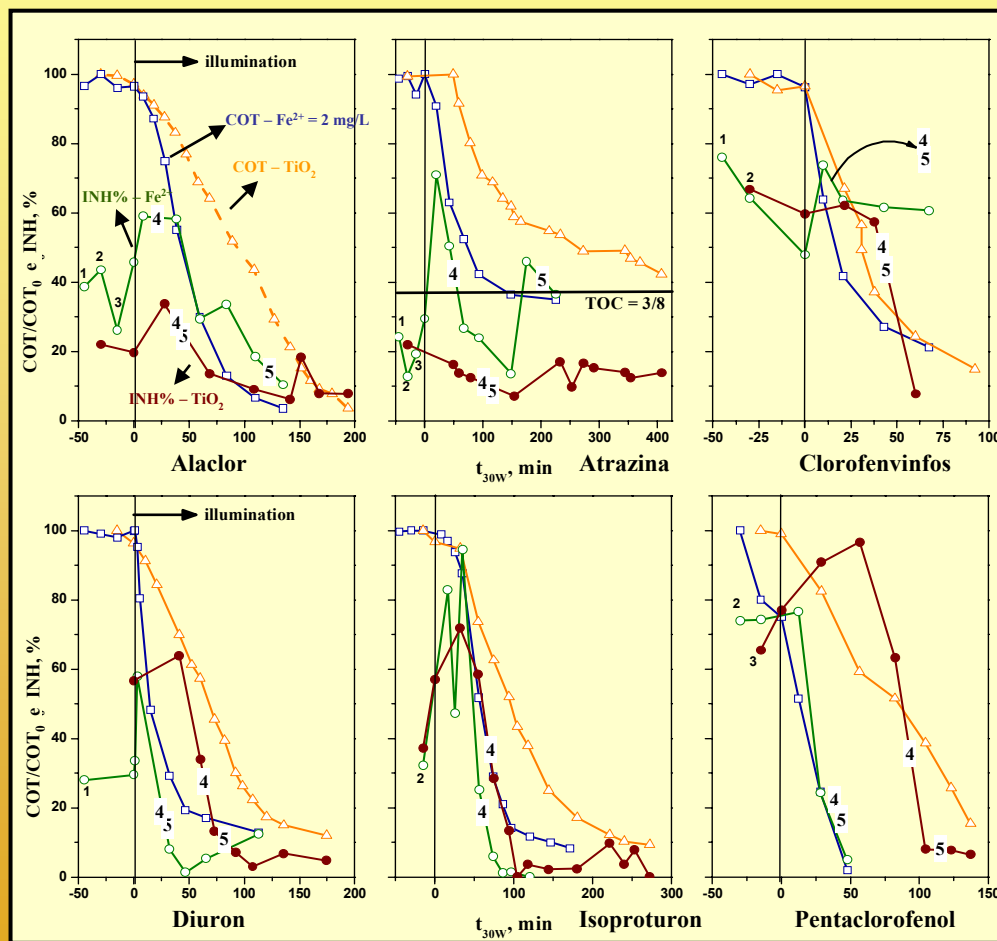


MEMORIA DE LA INVESTIGACIÓN TUTELADA (2004-2005)

Degradación y Detoxificación mediante fotocatalisis solar de sustancias consideradas Contaminantes prioritarios por la Unión Europea



RESULTADOS Y DISCUSIÓN



OBJETIVO III: La determinación de la toxicidad en distintas fases de los procesos fotocatalíticos con objeto de reducir los costes de operación de los POAs.

- Los procesos fotocatalíticos se mantuvieron hasta que el porcentaje de inhibición < 50%, o hasta que COT > 90%.
- Se ha comprobado la formación de compuestos más tóxicos que el plaguicida original en las primeras etapas del tratamiento fotocatalítico.
- En todos los casos la toxicidad disminuye cuando se alcanza la total decloración del plaguicida.
- Para valores iguales de COT, la toxicidad puede ser muy diferente.





MEMORIA DE LA INVESTIGACIÓN TUTELADA (2004-2005)

Degradación y Detoxificación mediante fotocatalisis solar de sustancias consideradas Contaminantes prioritarios por la Unión Europea



CONCLUSIONES

- ✓ Se ha demostrado que la detoxificación de agua contaminada con plaguicidas considerados como contaminantes prioritarios por la UE, es posible en un tiempo razonable y mediante la aplicación de los dos procesos fotocatalíticos con aprovechamiento de radiación solar.
- ✓ Se ha demostrado que el proceso de foto-Fenton a bajas concentraciones de hierro es suficiente para tratar aguas residuales contaminadas con plaguicidas. La principal ventaja se encuentra en la no necesidad de recoger el hierro después del tratamiento, para su posterior vertido.
- ✓ Se concluye que la fotocatalisis mediante foto-Fenton resulta ser más efectiva y rápida que con TiO_2 .
- ✓ Se concluye que los metabolitos procedentes de los plaguicidas son, en la mayoría de los casos, más tóxicos que los propios plaguicidas originales. Aunque esta toxicidad va disminuyendo a medida que avanza el tratamiento fotocatalítico.

