



UCM

Laboratorio de Fotoquímica Aplicada



Materiales fotosensibilizadores de oxígeno singlete para la desinfección de aguas.

D. García Fresnadillo, F. Manjón Navarro, G. Orellana.



I M A G E S

TIME

April 3, 2000



Nor Any Drop to Drink

Water is essential to life. The adult human body is about 75% water, with up to 85% of brain cells liquid; even teeth are 10% moisture. The body needs a constant supply of clean water to remain healthy. Around 71% of the planet is covered in H₂O, but 97.5% of it is salt water and of the remaining 2.5% some 70% is frozen in the polar icecaps. With around 30% of the re-

maining fresh water present as soil moisture or in underground aquifers, less than 1% is accessible for direct human use. As the world marked International Water Day last week, experts meeting at the World Water Forum in the Hague estimated that 1 billion people worldwide lack clean drinking water and around 3 billion do not have adequate sanitation.

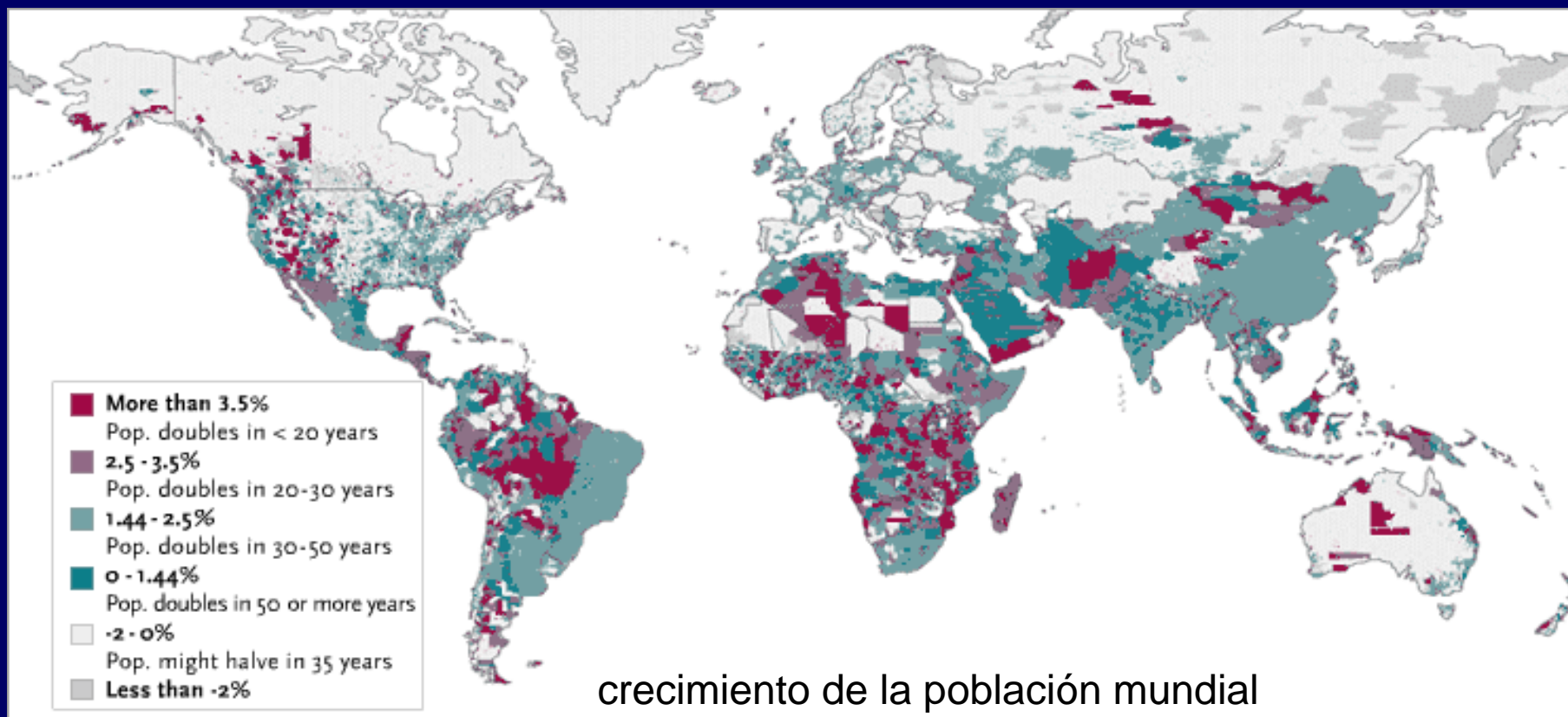
- Un 15% de la población mundial tiene problemas de abastecimiento de agua
- Las necesidades medias de agua por persona son 49 L por día (agua **sanitaria**, para **beber y cocinar**)
- Un ciudadano medio de **EE.UU.** usa **269 L/día**; el promedio para un habitante **africano** es **6 L/día**
- Más de **10⁹ personas** no tienen acceso a suficiente agua **potable**.

(Fuente: The Scientist, 10 Mayo, 2004)

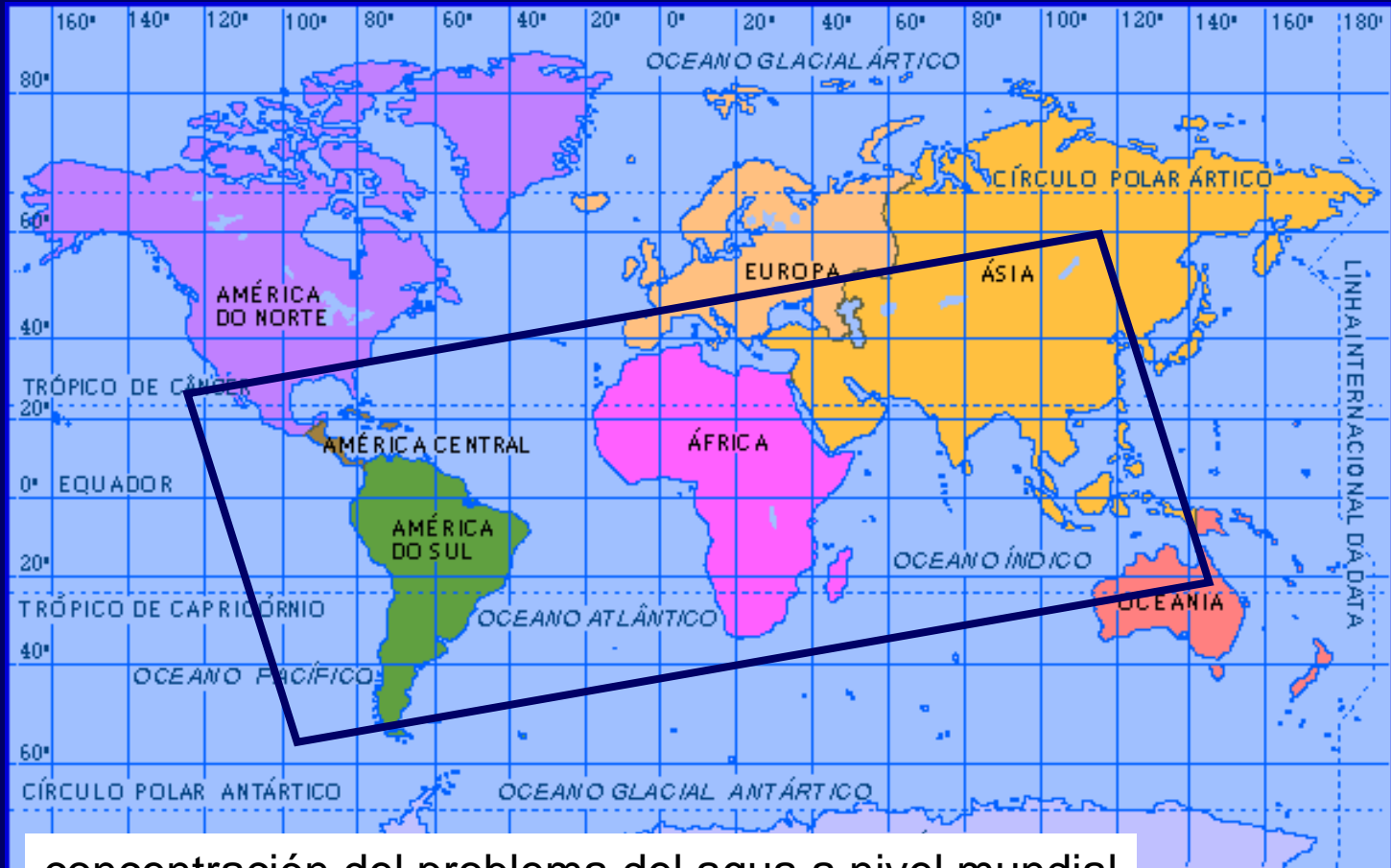
La problemática del agua:



La problemática del agua:

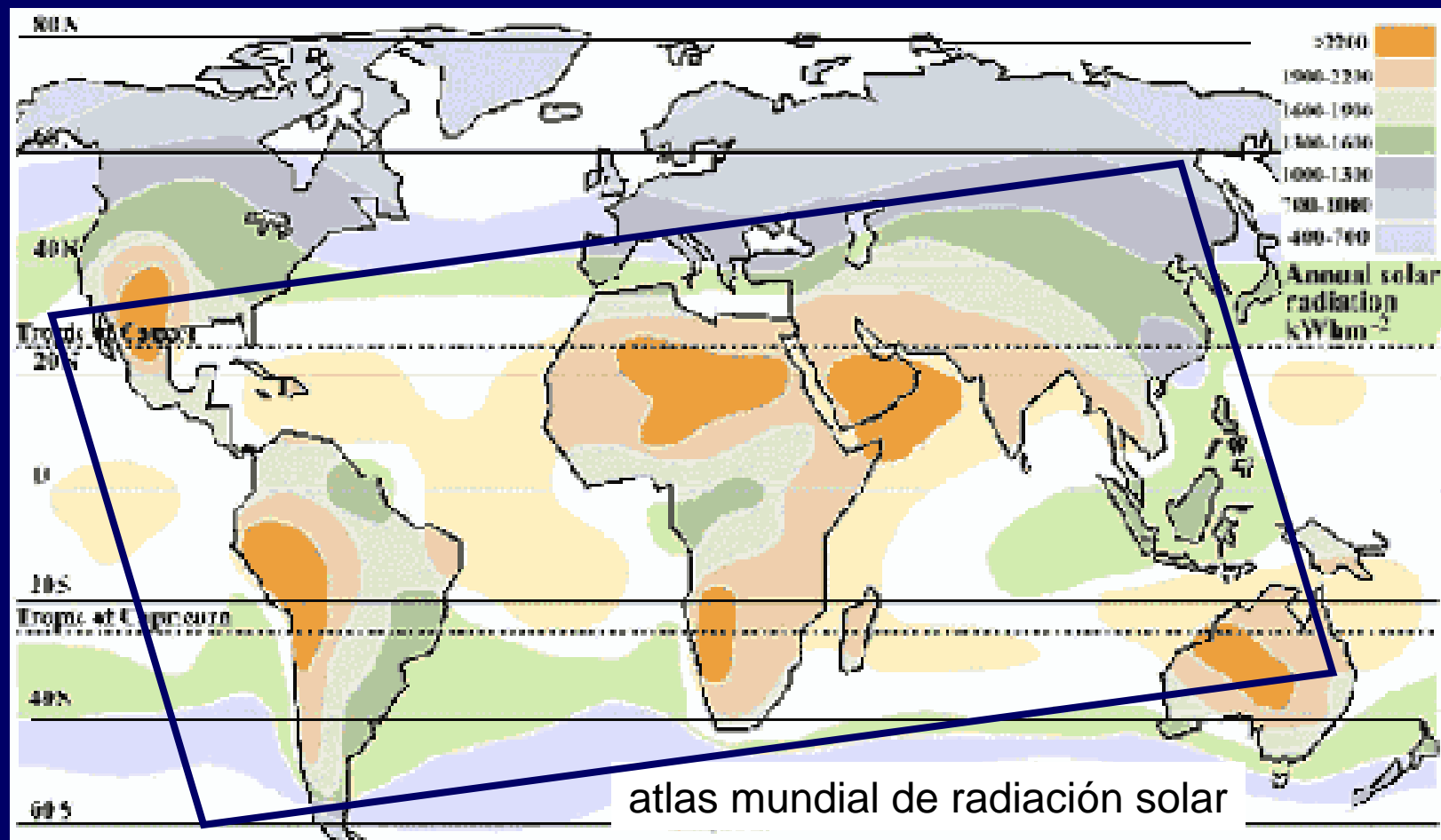


La problemática del agua:



concentración del problema del agua a nivel mundial

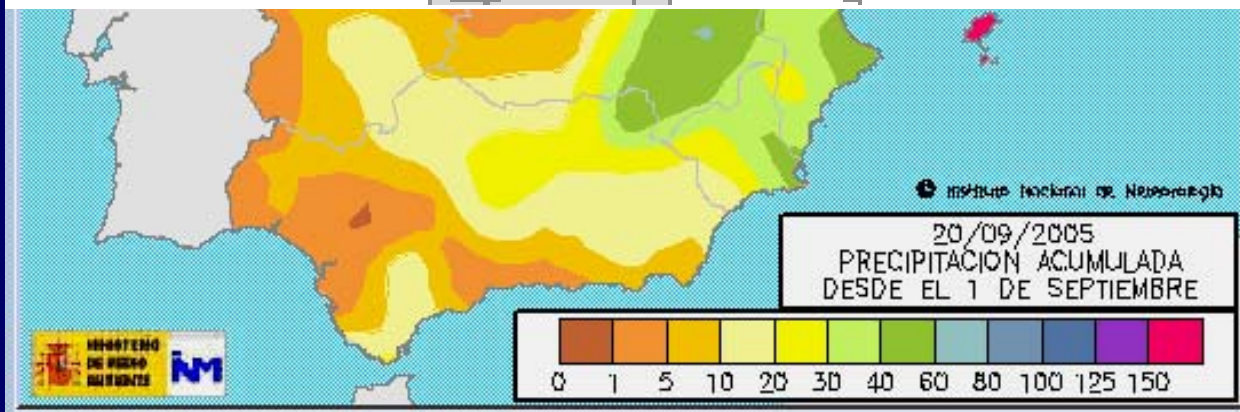
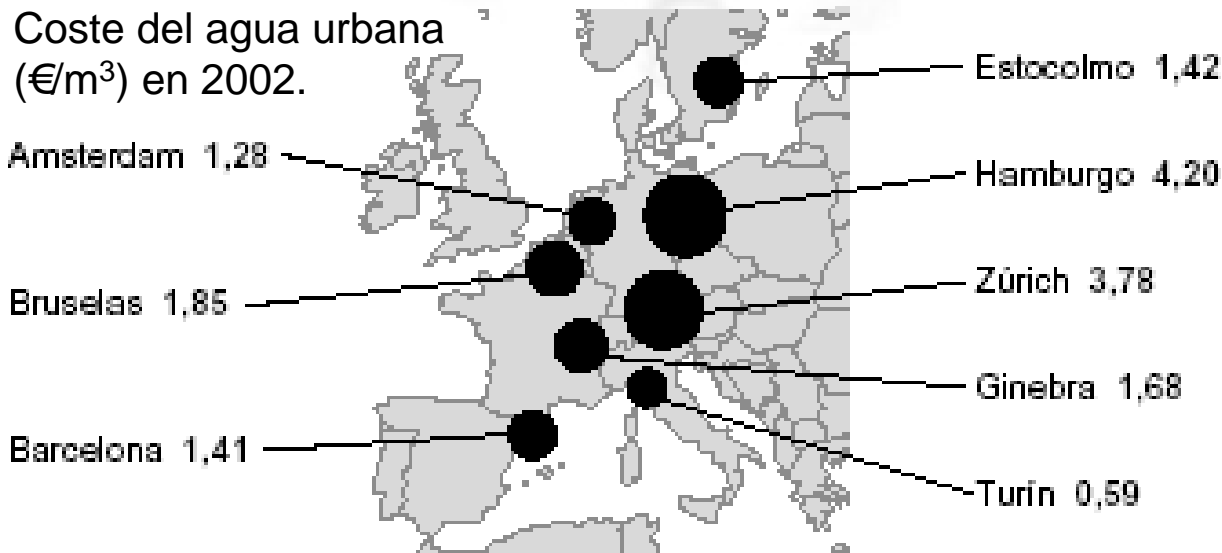
La problemática del agua:



La problemática del agua:

Coste medio del agua urbana en España: 1.1 €/m³ en 2003.

Este coste se triplica al aplicar las directivas 2000/60 (sostenibilidad) y 140/2003 (potabilidad) de la UE sobre los recursos hídricos.





Directiva 140/2003 de la UE:

Artículo 5. Criterios de calidad del agua de consumo humano.

El agua de consumo humano deberá ser salubre y limpia.

A efectos de esta normativa, un agua de consumo humano será salubre y limpia cuando no contenga **ningún tipo de microorganismo, parásito o sustancia**, en una cantidad o concentración que pueda suponer un riesgo para la salud humana, y cumpla con los requisitos especificados en el [anexo I](#).

ANEXO I.

Parámetros y valores paramétricos.

A. Parámetros microbiológicos.

Parámetro	Valor paramétrico
1. <i>Escherichia coli</i>	0 UFC en 100 ml
2. <i>Enterococo</i>	0 UFC en 100 ml
3. <i>Clostridium perfringens</i> (incluidas las esporas)	0 UFC en 100 ml



Nuevas tecnologías para la provisión de agua potable:

Desinfección de aguas mediante la producción de oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$), fotogenerado con complejos de rutenio(II) soportados en polímeros:

- $^1\text{O}_2$ se genera in situ.
- no requiere la adición de aditivos/reactivos químicos agresivos.
- se consume en poco tiempo en el medio donde se produce.
- no contaminante.
- ausencia de riesgos para los operarios y el medioambiente.
- permite el uso de luz solar \Rightarrow ahorro energético.

economía – seguridad – respeto al medioambiente – autonomía



¿Por qué oxígeno singlete?



Propiedades físico-químicas del $^1\text{O}_2$:

- *Electrófilo.*
- Muy reactivo vs: — $\text{C}=\text{C}$ —, aminoácidos y nucleobases.
- Tiempo de vida $\sim \mu\text{s}$.
- Se genera fácilmente por **fotosensibilización**.



UCM

Laboratorio de Fotoquímica Aplicada

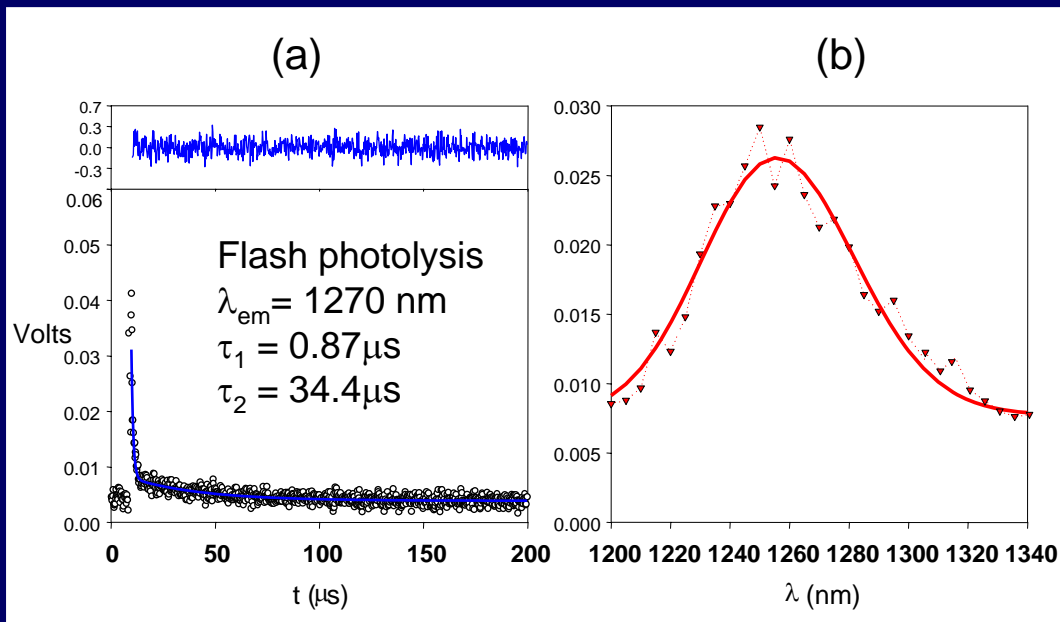


El desafío de la provisión de agua potable:
tecnologías para la región latinoamericana.

Puerto Iguazú
17-19 octubre 2005

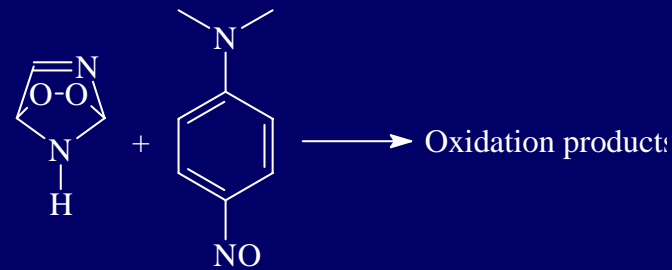
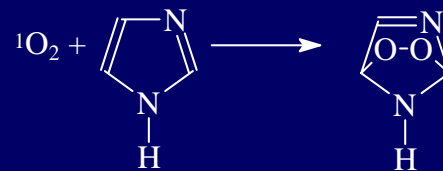
Dr. David García Fresnadillo
SOLARSAFEWATER

Detección - cuantificación del oxígeno singlete.



Detección de la **luminiscencia** del $^1\text{O}_2$ en el NIR

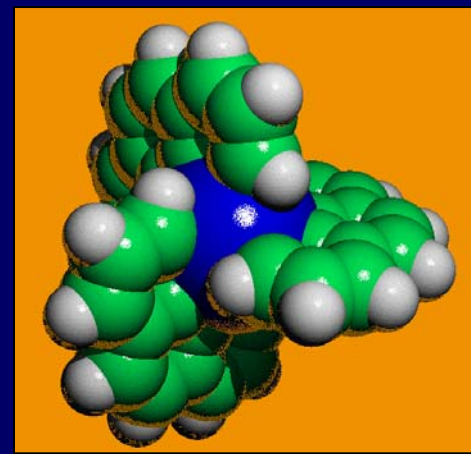
Atrapamiento del $^1\text{O}_2$

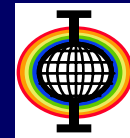


¿Por qué complejos de rutenio(II)?

VENTAJAS:

- Intensa absorción de luz **Vis** ($400 - 550 \text{ nm}$, $10^4 < \epsilon < 5 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).
- $\Phi_{\text{ISC}} \sim 1$.
- **Energía** del estado excitado $\sim 200 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **Largo tiempo de vida** del estado excitado ($10^{-7} < \tau_T < 6 \times 10^{-6} \text{ s}$).
- Φ_{Δ} moderado/alto, en función del medio ($0.2 < \Phi_{\Delta} < 1$).
- Alta **estabilidad** térmica y fotoquímica.
- Fácil **inmovilización** en distintos polímeros.
- Selección “a medida” de las **propiedades**.





Desactivación eficiente del estado excitado del complejo de rutenio(II) por el O₂.

$k_q \sim 3 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ control difusional. $I_0/I = \tau_0/\tau = 1 + k_q \times \tau_0 \times [\text{O}_2]$

$P_{\text{O}_2}^T \sim 50 - 100\%$. $P_{\text{O}_2}^T = 1 - \tau/\tau_0$

Producción eficiente de ¹O₂ por complejos de rutenio(II).

$f_{\Delta}^T \sim 0.5 - 1$ dependiendo del tipo de disolvente.

$\Phi_{\Delta} \sim 0.2 - 1$. $\Phi_{\Delta} = \Phi_{\text{ISC}} \times P_{\text{O}_2}^T \times f_{\Delta}^T$

D. García-Fresnadillo *et al.*

- *Helv. Chim. Acta*, **1996**, 79, 1222-1238.

- *J. Phys. Chem. A*, **2003**, 107, 3397-3403.



¿Qué tipo de soportes poliméricos?

Requisitos:

1. Compatibilidad con el sensibilizador:
 - Inmovilización robusta.
 - Sin lavado al medio acuoso.
2. Materiales porosos.
3. Robustez mecánica y estabilidad frente a la irradiación solar.
4. Buena permeabilidad al oxígeno (solubilidad y difusión).
5. Baja desactivación del $^1\text{O}_2$ fotogenerado.
6. Biocompatibilidad (buena interacción microorganismo-polímero).
7. Accesibilidad comercial y bajo coste.



UCM

Laboratorio de Fotoquímica Aplicada



El desafío de la provisión de agua potable:
tecnologías para la región latinoamericana.

Puerto Iguazú
17-19 octubre 2005

Dr. David García Fresnadillo
SOLARSAFEWATER

Nuevos materiales fotosensibilizadores para la desinfección de agua.

SELECCIÓN DE POLÍMEROS.

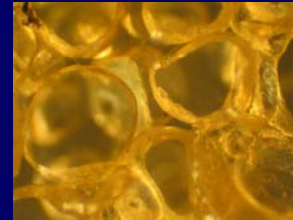
Silicona porosa:

elastómero hidrófobo

$[\text{RuL}_3]^{2+}$ por adsorción

translúcido

permeabilidad al oxígeno muy elevada



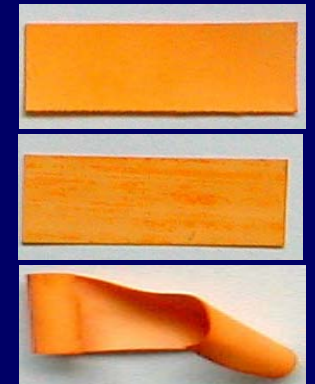
Polímeros catiónicos (derivados de Nylon, PVDF y celulosa):

hidrófilos, intercambiadores de aniones

inmovilización de $[\text{RuL}_3]^{4-}$ por interacción electrostática

opacos

permeabilidad al oxígeno baja





Nuevos materiales fotosensibilizadores para la desinfección de agua.

SELECCIÓN DE POLÍMEROS.

Fibras artificiales (Ahlstrom)

grado G1

grado CG1

grado NW10

grado **SiNW10**

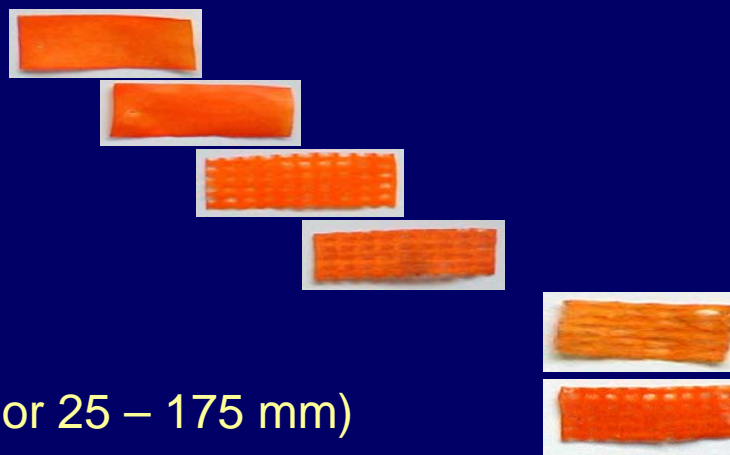
con recubrimiento de **Surfasil™**

con recubrimiento de silicona (grosor 25 – 175 mm)

inmovilización de $[\text{RuL}_3]^{2+}$ por adsorción

opacos

baja permeabilidad al oxígeno



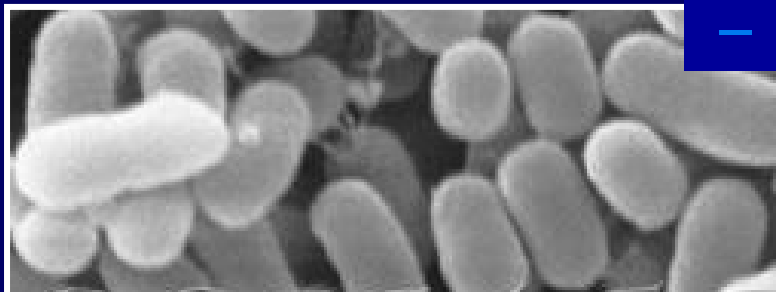


Caracterización fotoquímica de los materiales sensibilizadores.

Polímero	Sens.	Carga	$\log(R_0/R)$	$\tau_{MO} / \mu\text{s}$	$k_q / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$P_{O_2}^T$	$\tau_{\Delta} / \mu\text{s}$
Cel ⁺	RSD ⁴⁻	30 mg/g 0.61 g/m ²	2.00 ± 0.06	4.0	3.6×10^8	0.27	3.4
Ny ⁺	RSD ⁴⁻	10 mg/g 0.40 g/m ²	2.40 ± 0.01	4.2	3.7×10^8	0.51	4.2
SiNW10	RDP ²⁺	9-19 mg/g 0.43 g/m ²	1.80 ± 0.23	3.0	3.3×10^8	< 0.25	4 - 40
pSil	RBN ²⁺	13 mg/g 0.06 g/cm ³	3.10 ± 0.27	0.26	6.0×10^9	0.36	33
pSil	RDP ²⁺	3 mg/g 0.01 g/cm ³	1.49 ± 0.03	2.4	2.6×10^9	0.81	32

Ensayos piloto de desinfección de aguas.

Escherichia coli



Gram

- +

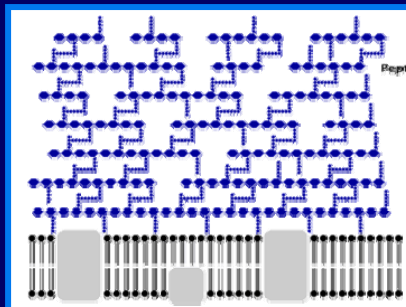
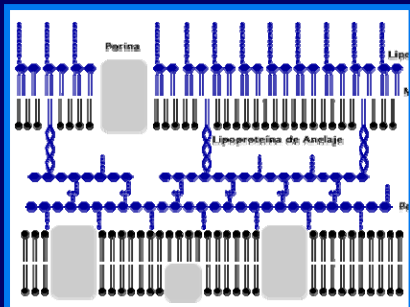
Enterococcus faecalis
(*Streptococcus faecalis*)



CECT 4624

ATCC 23631 (BSL 1)

DSMZ 5210



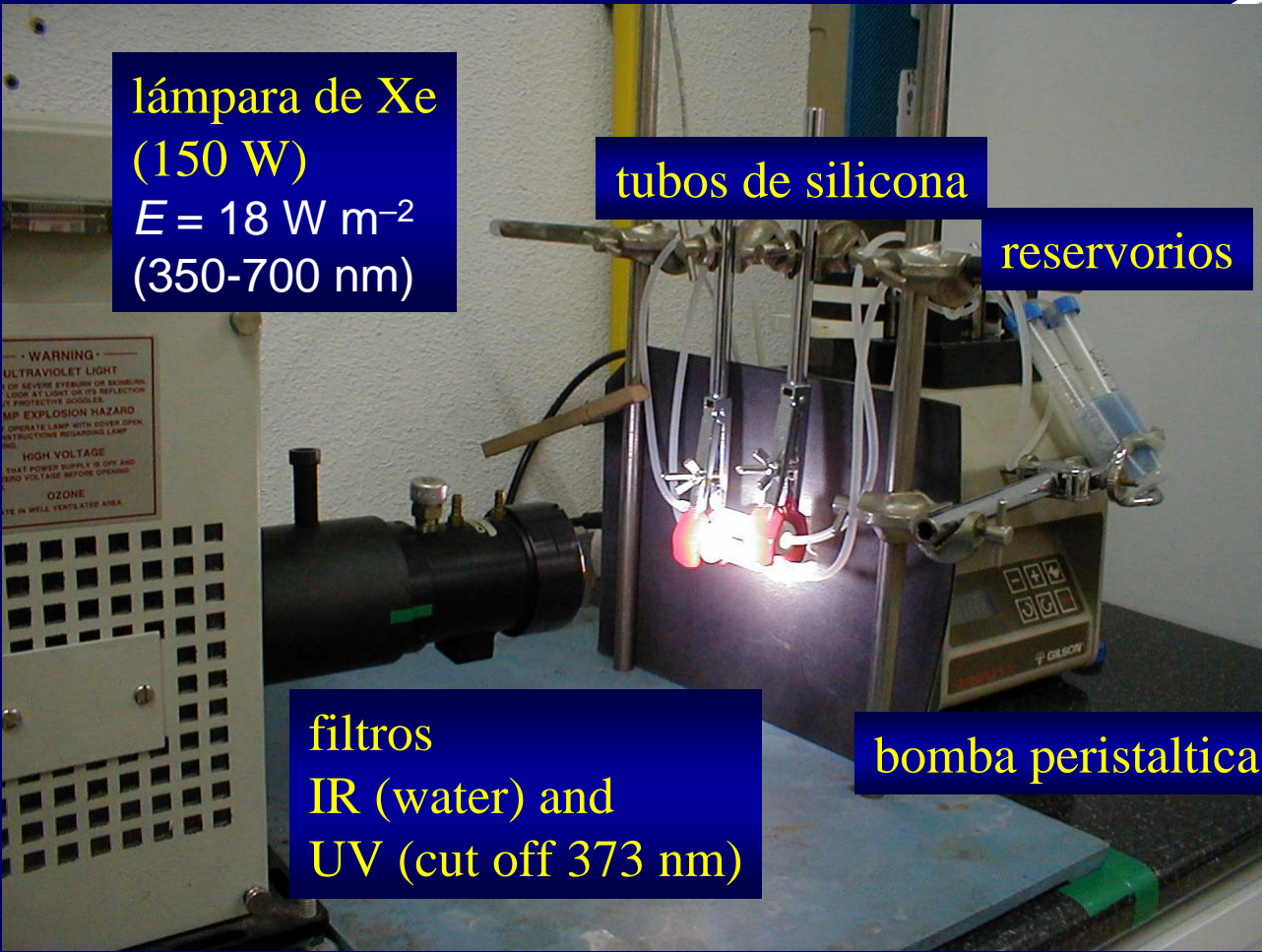
CECT 5143

ATCC 11700 (BSL 2)

DSMZ 20409



Ensayos piloto de desinfección de aguas.



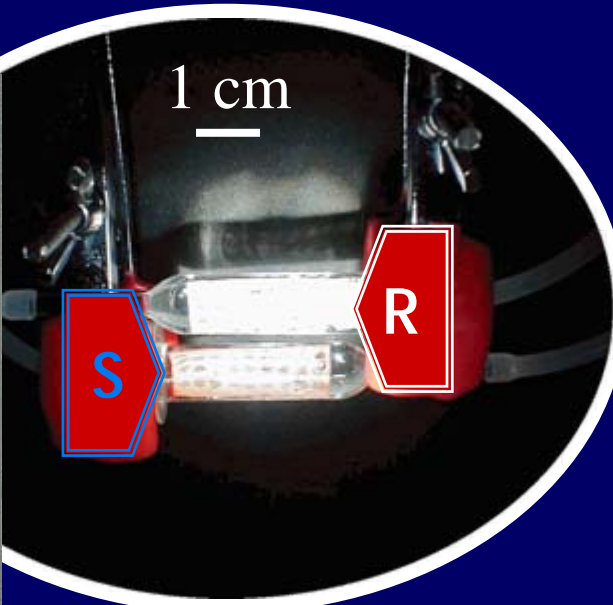
**lámpara de Xe
(150 W)
 $E = 18 \text{ W m}^{-2}$
(350-700 nm)**

tubos de silicona

reservorios

**filtros
IR (water) and
UV (cut off 373 nm)**

bomba peristáltica (15 mL/h)



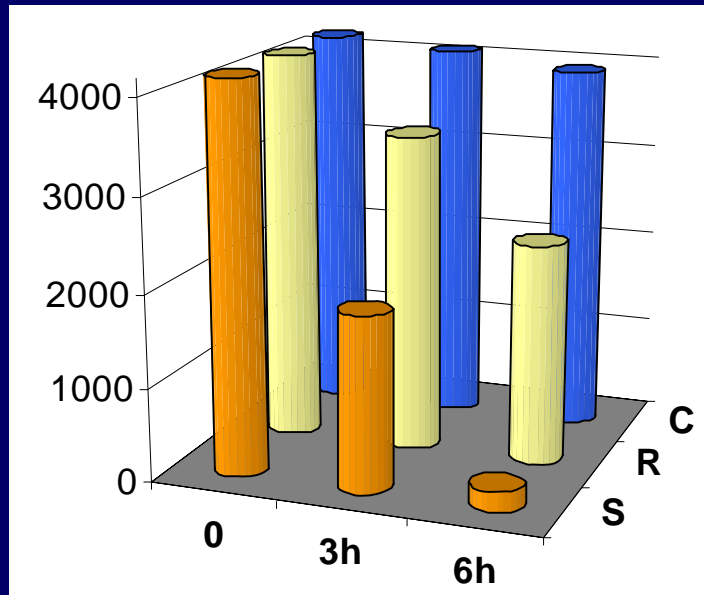
$$V_S = V_R = 9 \text{ mL}$$



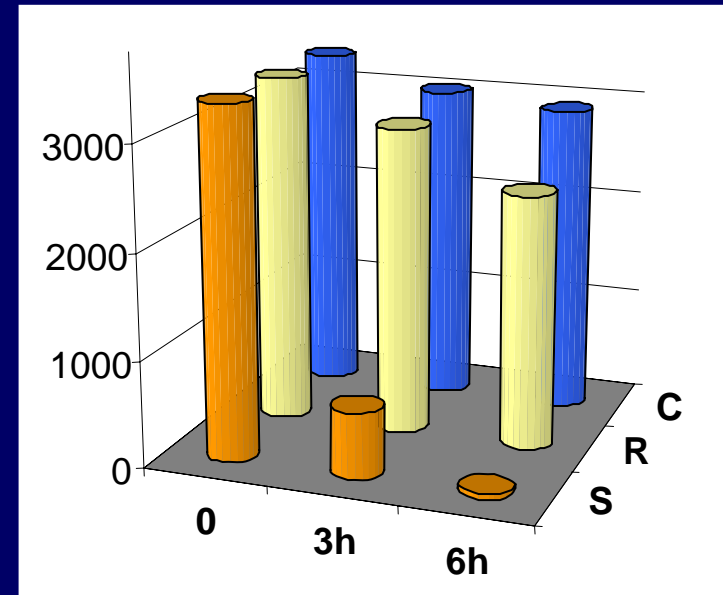
Ensayos piloto de desinfección de aguas.

C = Control (estático, en la oscuridad); **R = Referencia**; **S = Muestra**

E. coli








E. faecalis



Velocidad de desinfección con $^1O_2 \approx 10^3$ bacterias h^{-1} ($\approx 10^5$ bacterias $h^{-1} L^{-1}$)








Ensayos piloto de desinfección de aguas.

	Support: —	—					
Photosensitiser:	RDP²⁺	RSD⁴⁻	RSD⁴⁻	RSD⁴⁻	RBN²⁺	RDP²⁺	RDP²⁺
Bacteria:	<i>D. R.</i>	<i>D. R.</i>	<i>E. faecalis</i>	<i>E. faecalis</i>	<i>E.coli</i>	<i>E.coli</i>	<i>E. faecalis</i>
RETENTION OF BACTERIA	—	—	YES <i>R > S</i>	YES <i>R ≈ S</i>	YES n.d.	YES <i>R ≈ S</i>	YES <i>R ≈ S</i>
DISINFECTION	YES (2 h)	NO (2 h)	NO (4 h)	YES (4 h)	NO (6 h)	YES (6 h)	YES (21 h)
Ru LEACHING	—	—	YES	YES	NO	NO	NO

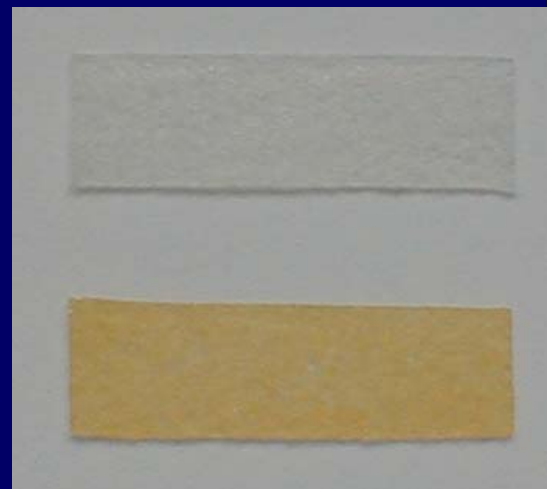


Ensayos piloto de desinfección de aguas.

					
Soporte:	pSil	pSil	pSil	pSilc	pSilc
Sensibilizador:	RBN²⁺	RDP²⁺	RDP²⁺	RDP²⁺	RDP²⁺
Bacteria:	<i>E. coli</i>	<i>E. coli</i>	<i>E. faecalis</i>	<i>E. coli</i>	<i>E. faecalis</i>
RETENCIÓN BACTERIANA	SÍ n.d.	SÍ $R \approx S$	SÍ $R \approx S$	NO	NO
DESINFECCIÓN	NO (6 h)	SÍ (6 h)	SÍ (21 h)	SÍ (3 h)	SÍ (8 h)
CFU h⁻¹ L⁻¹	—	1.1×10^5	n.d.	1.1×10^5	0.7×10^5
LAVADO SENS	NO	NO	NO	NO	NO



Preparación a gran escala del material sensibilizador elegido.



G. Orellana, M.E. Jiménez, D. García-Fresnadillo., *Span. Pat. 2 226 576.*



Ensayos de desinfección solar de aguas con pre-prototipos.

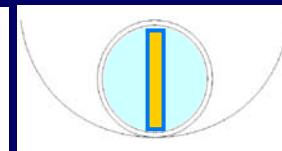
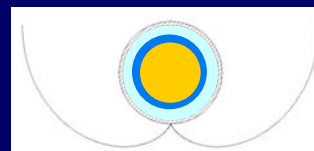


(colector coaxial)

Configuraciones:

coaxial

aletas





Ensayos de desinfección solar de aguas con pre-prototipos.

Condiciones experimentales:

Agua mineral (Aquaviva).

10 L (coaxial).

17 L (aletas).

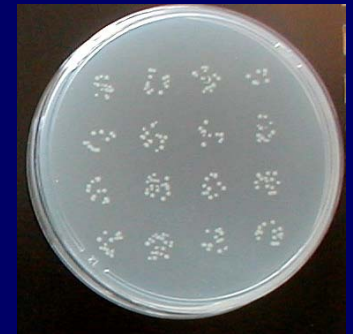
Flujo: 2.0 L min⁻¹.

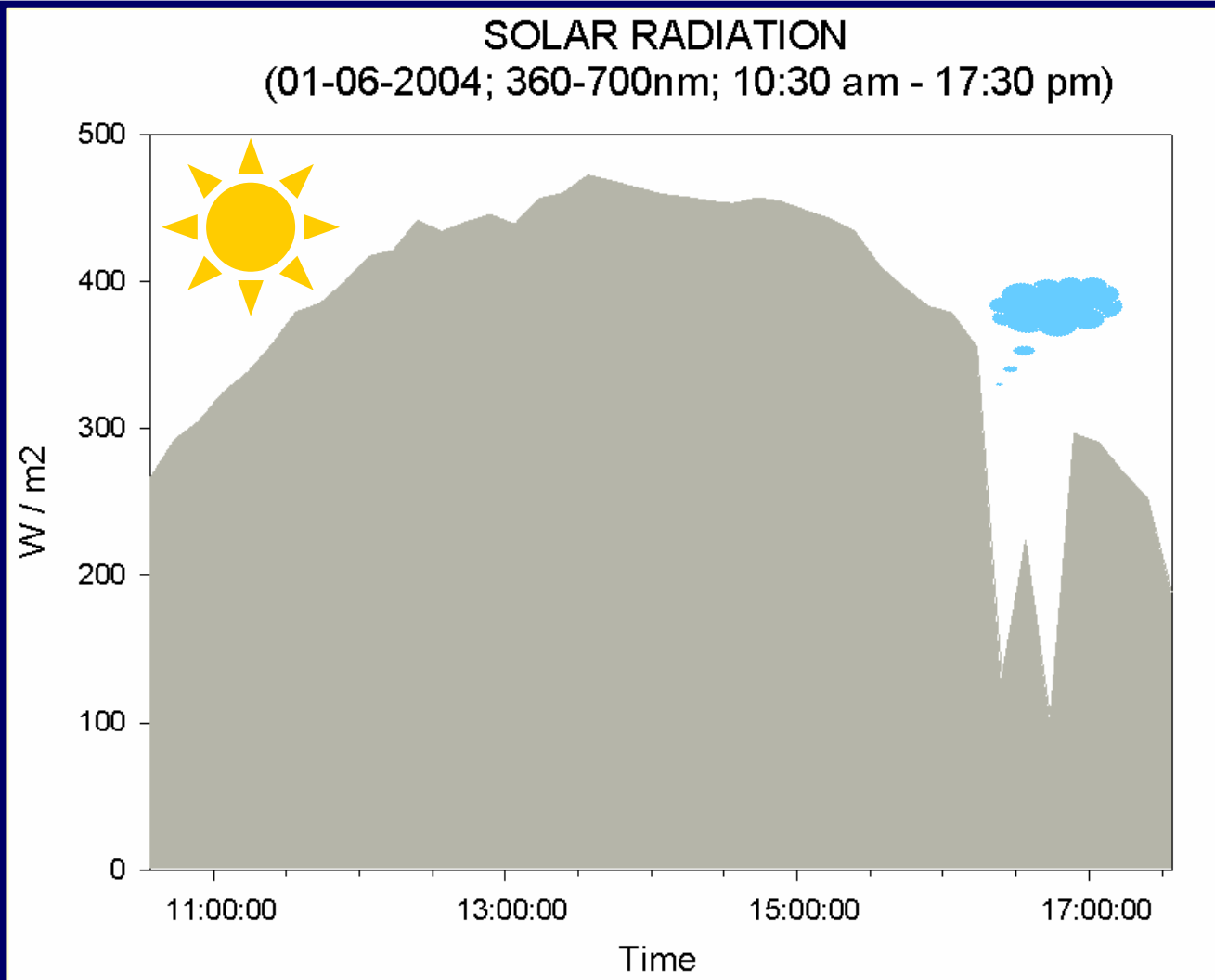
4-5 tubos ocupados con material fotosensibilizador (RDP²⁺/pSil, 2 g m⁻²).

Bacterias: - *Enterococcus faecalis* (Gram +)

- *Escherichia coli* (Gram -)

Evaluación de la desinfección mediante conteo de colonias
en placas de agar.



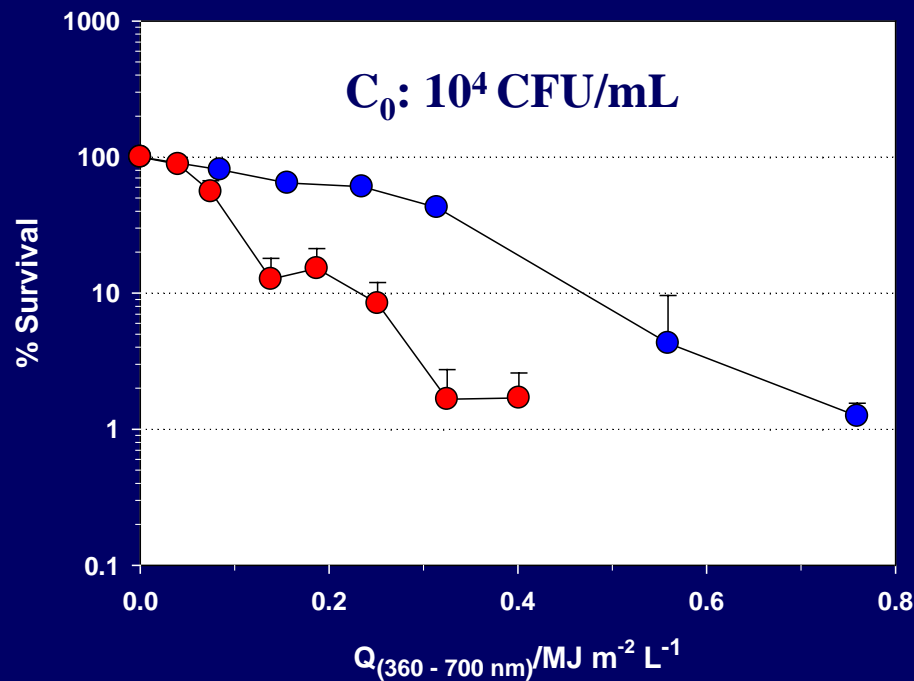
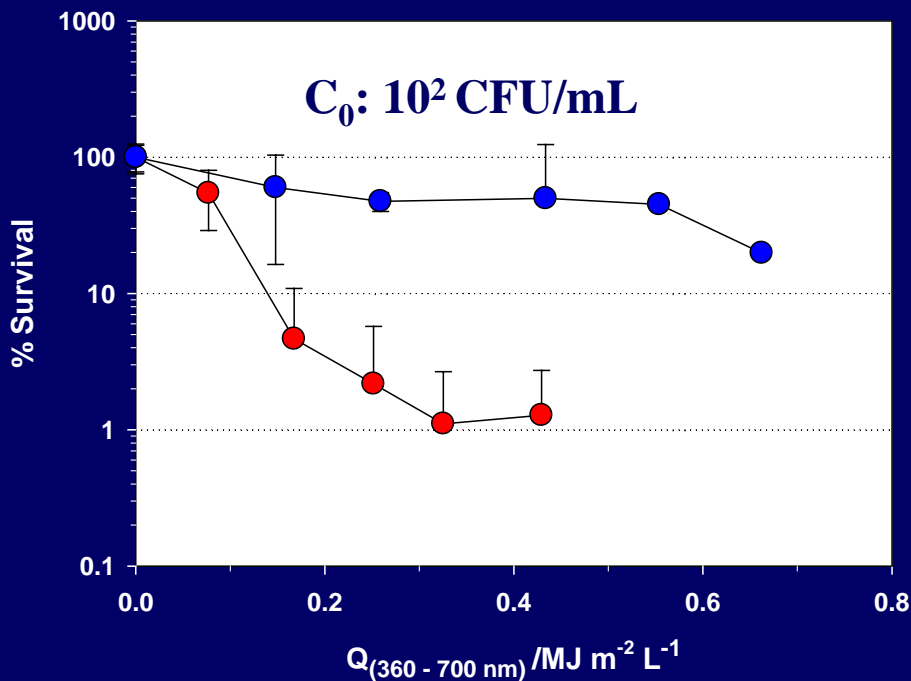




Ensayos de desinfección solar de aguas con pre-prototipos.

Resultados con *E. coli*, modelo coaxial vs. aletas:

- Reactor tipo **aletas** con p-Sil y RDP²⁺
- Reactor **coaxial** con p-Sil y RDP²⁺



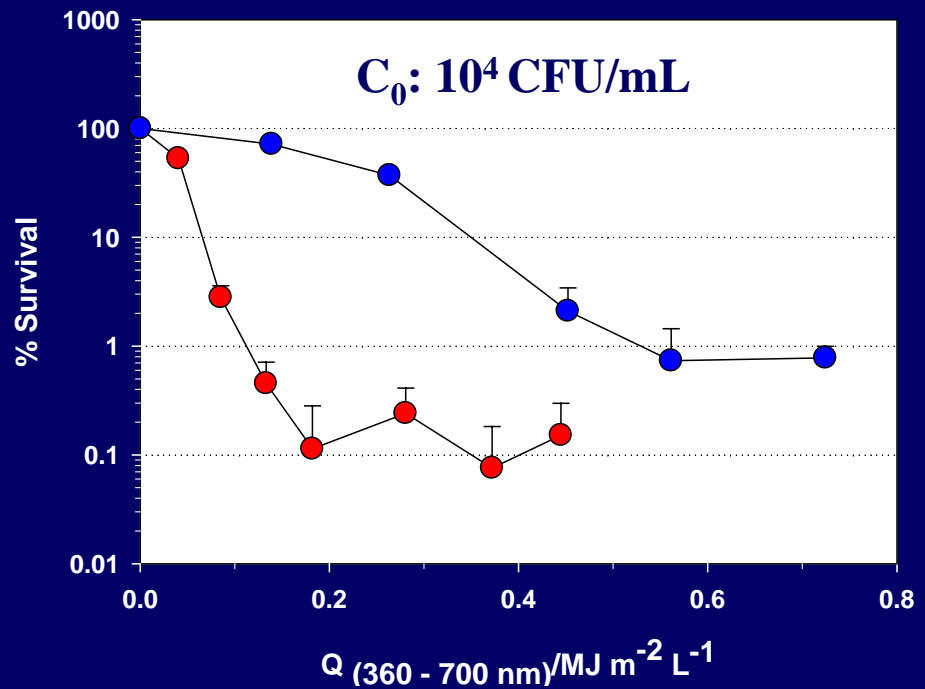
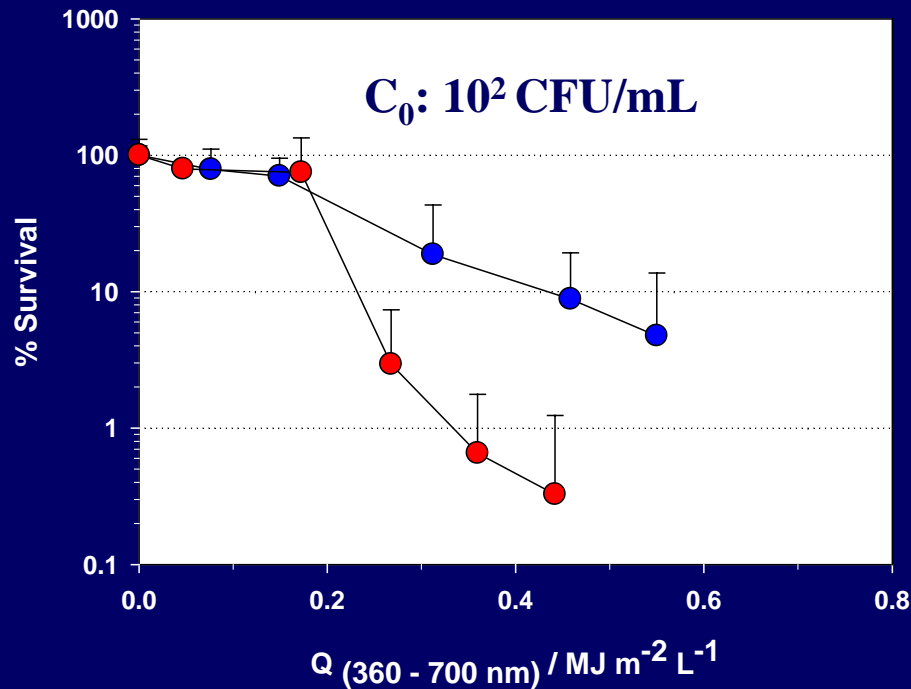
En todos los ensayos se observó recrecimiento bacteriano tras 24-48 h



Ensayos de desinfección solar de aguas con pre-prototipos.

Resultados con *E. faecalis*, modelo coaxial vs. aletas:

- Reactor tipo aletas con p-Sil y RDP²⁺
- Reactor coaxial con p-Sil y RDP²⁺



En todos los ensayos se observó recrecimiento bacteriano tras 24-48 h



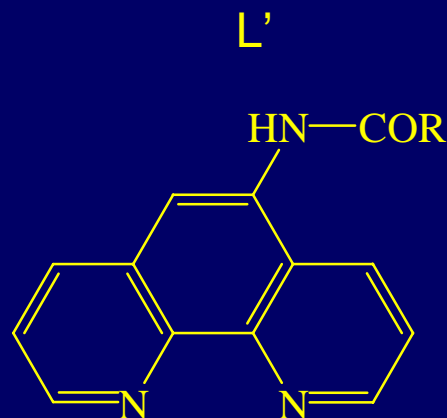
CONCLUSIONES.

- Se ha demostrado la viabilidad de la desinfección de aguas mediante la fotogeneración de $^1\text{O}_2$ con complejos de Ru(II) y luz solar.
- Se ha encontrado que el mejor material de los ensayados es RDP²⁺/pSil.
- La desinfección es más eficiente en el prototipo con soporte de aletas.



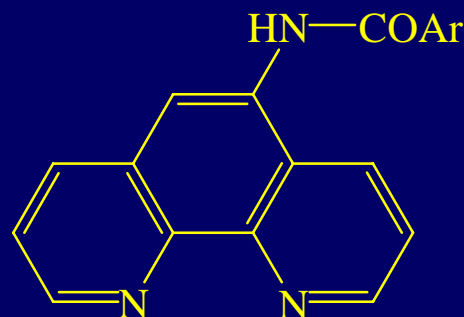
Nuevos materiales fotosensibilizadores para la desinfección de agua.

2ª generación de complejos *heterolépticos*, $[RuL_2L']$.



R = alifático o
alquil sustituido

Síntesis de complejos de Ru(II) con ligandos DP, SD y L' (unión *covalente*).



Ar = arilo o
aril sustituido



UCM

Laboratorio de Fotoquímica Aplicada




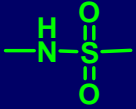
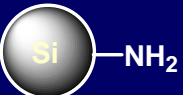
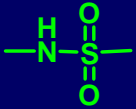

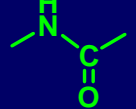
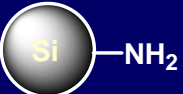
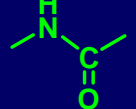

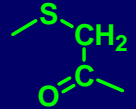

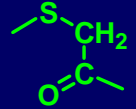
El desafío de la provisión de agua potable:
tecnologías para la región latinoamericana.

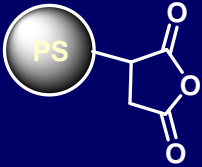
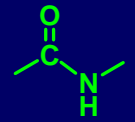
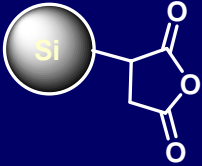
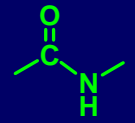
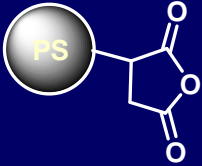
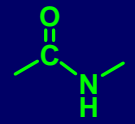
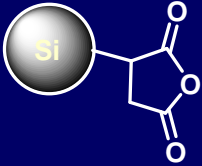
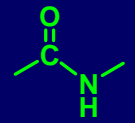
Puerto Iguazú
17-19 octubre 2005

Dr. David García Fresnadillo
SOLARSAFEWATER



Nuevos materiales sensibilizadores para desinfección de agua.

SUPPORT	Ru(II) COMPLEX	COVALENT BOND	
 CPG—NH ₂	[Ru(s2d) ₃] ⁴⁻		✓
 Si—NH ₂	[Ru(s2d) ₃] ⁴⁻		✓
 CPG—NH ₂	[Ru(phen) ₂ (5-GLAp)] ²⁺		✓
 Si—NH ₂	[Ru(phen) ₂ (5-GLAp)] ²⁺		✓
 CPG—SH	[Ru(phen) ₂ (5-IAp)] ²⁺		✓
 Si—SH	[Ru(phen) ₂ (5-IAp)] ²⁺		✓

SUPPORT	Ru(II) COMPLEX	COVALENT BOND	
 PS	[Ru(phen) ₂ (5-Ap)] ²⁺		✓
 Si	[Ru(phen) ₂ (5-Ap)] ²⁺		✓
 PS	[Ru(phen) ₂ (5-NGAp)] ²⁺		
 Si	[Ru(phen) ₂ (5-NGAp)] ²⁺		

P. Ramiro, D. García-Fresnadillo, G. Orellana *Tetrahedron*, 2005, 61, 9478



UCM

Laboratorio de Fotoquímica Aplicada



AGRADECIMIENTOS.

Dr. M. E. Jiménez-Hernández

Dr. P. Ramiro

Dr. D. E. Wetzler

Lda. Laura Villén

Lda. M. L. Contreras

Ldo. O. Seco

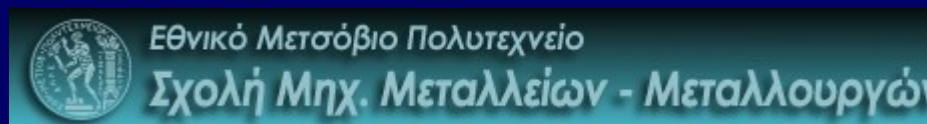
Ing. F. Méndez

Téc. Y. Almonacid

Prof. M. Navarro

Ldo. J. B. Navalón

Lda. A. Hergueta



El desafío de la provisión de agua potable:
tecnologías para la región latinoamericana.

Puerto Iguazú
17-19 octubre 2005

Dr. David García Fresnadillo
SOLARSAFEWATER



AGRADECIMIENTOS.

- Unión Europea, proyectos Solwater y Aquacat (V FP-INCO ICA4-CT-2002-10001 e ICA3-CT-2002-10028).
- Ministerio de Ciencia y Tecnología (PPQ2000-0778-C02-01, BQU2002-04515-CO2).
- Comunidad de Madrid (07M0082000).
- Carburos Metálicos-Air Products.



<http://www.psa.es/webeng/solwater/index.html>