



Departamento de Ingeniería
Química y Tecnologías
del Medio Ambiente
Universidad Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Desinfección bacteriana de aguas residuales
mediante fotocátalisis heterogénea:

**Modelado cinético, diseño y optimización de un
foto-reactor anular**

Autor

Raúl Moreno Quiñones

Directores

Antonio Monzón Bescós

Rosa Mosteo Abad

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías
del Medio Ambiente

Año 2020 - Grado en Biotecnología

ÍNDICE

1. RESUMEN/ABSTRACT	1
2. INTRODUCCIÓN	2
2.1. Regeneración de aguas depuradas	2
2.2. Microorganismos patógenos presentes en las aguas residuales urbanas.....	3
2.3. Fotocatálisis heterogénea mediante radiación UV-A y TiO ₂	3
2.4. El proceso de fotocatálisis heterogénea a escala industrial	4
3. OBJETIVOS	4
4. MATERIALES Y MÉTODOS	5
4.1. Descripción de los ensayos de laboratorio seleccionados para la modelización cinética.	5
4.2. Herramientas informáticas para la modelización cinética y diseño del foto-reactor	6
5. MODELIZACIÓN CINÉTICA	6
5.1. Introducción a los modelos cinéticos de inactivación microbiana.....	6
5.2. Resultados y discusión.....	8
5.2.1. Selección del modelo cinético.....	8
5.2.2. Influencia de otras variables en la cinética de inactivación.....	10
5.3. Consideraciones sobre la modelización cinética para futuros estudios.....	14
6. DISEÑO Y OPTIMIZACIÓN DE UN FOTO-REACTOR A ESCALA DE PLANTA PILOTO	15
6.1. Introducción a las características generales del sistema de estudio	15
6.2. Resultados y discusión.....	16
6.2.1. Deducción del modelo de diseño para el foto-reactor.....	16
6.2.2. Diseño y optimización del foto-reactor a escala de planta piloto.....	18
6.2.3. Estimación del consumo energético y costes de operación del sistema.....	21
7. CONCLUSIONES/CONCLUSIONS	23
8. BIBLIOGRAFÍA	24

1. RESUMEN/ABSTRACT

Debido a la escasez mundial de agua potable, en este Trabajo Fin de Grado, se plantea la reutilización de las aguas residuales urbanas previamente depuradas para ciertas aplicaciones cotidianas. Para ello, se propone un tratamiento fotoquímico de desinfección: la fotocatalisis heterogénea, proceso en el que la inactivación microbiana se debe a la acción de los radicales hidroxilo generados en la superficie de un catalizador, como el TiO_2 , por acción de la radiación ultravioleta. Sin embargo, debido a la dificultad de implantación de esta tecnología a escala industrial, como paso previo, en este TFG se ha estudiado el proceso a escala de planta piloto.

Para ello, utilizando como modelo las bacterias indicadoras de la contaminación fecal, se han evaluado diferentes ecuaciones cinéticas de inactivación mediante su ajuste a datos experimentales obtenidos en anteriores investigaciones. Seleccionar un modelo cinético con el menor número de parámetros ajustables ha sido la principal restricción impuesta, seleccionando así el Modelo de Gompertz, y estudiando también el efecto de diferentes variables de operación, como el tipo de agua, la intensidad UV y la concentración de TiO_2 , sobre el valor de la constante cinética de inactivación.

A partir de los resultados del estudio cinético, se ha abordado, a escala de planta piloto, el diseño y optimización de un foto-reactor tubular de tipo anular, que opera en régimen laminar y para diferentes caudales ($6\text{-}36 \text{ m}^3/\text{día}$), minimizando en cada caso la longitud del reactor y los principales costes de operación. El diseño y optimización se han realizado a partir del Modelo de Gompertz, aunque la metodología desarrollada puede ser fácilmente aplicada a cualquier otro modelo cinético. Los resultados obtenidos indican que este proceso es potencialmente viable desde un punto de vista tecno-económico, aunque, todavía son necesarios estudios adicionales a nivel de laboratorio y de planta piloto para disponer de una evaluación más completa del proceso global.

Owing to global scarcity of potable water, the reuse of treated urban wastewater in certain daily applications is proposed as a solution in this TFG. To achieve this, a photochemical disinfection treatment is suggested: heterogeneous photocatalysis, process in which microbial inactivation is due to the formation of hydroxyl radicals on the surface of a catalyst, as titanium dioxide (TiO_2), by means of UV radiation. However, given that the implementation of this technology at industrial scale is difficult, as a previous step, the process has been studied and optimized at pilot plant scale.

To reach this target, taking bacteria indicators of faecal contamination as examples, different inactivation kinetic equations have been evaluated by their fitting to experimental data collected in previous research experiments. Given that the main restriction in the selection of the kinetic model was having the fewest number of fitting parameters, Gompertz Model has been chosen, studying also the effect of some operating variables in its inactivation kinetic constant; such as light intensity, the type of water sample, or TiO_2 concentration.

With the results of the kinetic study in mind, design and optimization of an annular tubular photo-reactor, operating in laminar flow has been carried out at pilot plant scale, for different flow rates ($6\text{-}36 \text{ m}^3/\text{day}$) and minimizing in each case, the length of the reactor and operating costs. Design has been carried out by application of Gompertz model, although the developed methodology can be easily applied to other kinetic models. The results reveal that this process is potentially feasible, although additional studies at laboratory and pilot plant scale are necessary for a more complete evaluation of the global process.

2. INTRODUCCIÓN

2.1. Regeneración de aguas depuradas

En el término agua residual se puede englobar al agua cuya composición ha sido alterada por el uso al que ha sido sometida, siendo necesario un tratamiento o depuración de la misma antes de verterla a los ríos. Debido al incremento de su demanda, para algunas aplicaciones se plantea la alternativa de reutilizar estas aguas residuales frente al uso del agua potable, lo cual parece ser más rentable económicamente, especialmente para las regiones con escasez de este recurso. (1,2)

Según el Real Decreto 1620/2007 (3), las aguas reutilizadas son aguas residuales que, tras la depuración, han sido sometidas a un tratamiento posterior para adecuar su calidad al uso al que se destinan. Según la directiva 91/271/CEE (4), se establecen límites para las concentraciones máximas de DQO, DBO₅ (medidas de la materia orgánica total y biodegradable, respectivamente) y de sólidos suspendidos en las aguas residuales, pero no se incluyen límites en cuanto a la concentración de microorganismos potencialmente patógenos de dichas aguas. Por el contrario, en el RD 1620/2007 sobre las aguas regeneradas, sí se establecen criterios de control microbiológico, por lo que el tratamiento posterior para la regeneración de las aguas suele incluir una etapa de desinfección.

Una estación regeneradora de aguas residuales (ERAR) recoge las aguas depuradas de una estación depuradora de aguas residuales (EDAR) y las somete a dicha etapa de desinfección (1). Tradicionalmente, el proceso de desinfección más utilizado es la cloración, pero su principal desventaja es la generación de subproductos carcinógenos como los trihalometanos y ácidos haloacéticos, por lo que actualmente se trata de encontrar tratamientos efectivos que no generen productos secundarios perjudiciales. Entre ellos, destacan los procesos de oxidación avanzada (AOPs), cuyo denominador común es la generación de radicales hidroxilo, los mayores agentes oxidantes en el tratamiento de aguas capaces de eliminar los microorganismos y otros contaminantes recalcitrantes (2,5).

Existen varios tipos de AOPs, entre ellos, los procesos basados en el ozono, que es de por sí un agente oxidante y también una fuente de radicales hidroxilo, cuya velocidad de formación se puede aumentar si se combina con la adición de agua oxigenada. Otro grupo de procesos de oxidación avanzada son los relacionados con la reacción Fenton, en la que el ion ferroso (Fe^{2+}) reacciona con el agua oxigenada para generar radicales hidroxilo. Por último, en los procesos de oxidación basados en la radiación ultravioleta, la generación de dichos radicales está mediada por los fotones, en presencia de catalizadores como el dióxido de titanio (TiO_2) o agentes oxidantes como el O_3 o el H_2O_2 (6,7).

Cada uno de los procesos de oxidación avanzada tiene sus ventajas y sus inconvenientes. El ozono y el agua oxigenada son fáciles de producir, pero son moléculas gaseosas poco solubles en agua y por tanto, la operación está limitada por la transferencia de la molécula a la fase acuosa. Por otro lado, como no es adecuado que las aguas contengan ozono residual, hay que eliminarlo tras el proceso, lo que aumenta el coste. En cuanto a los procesos Fenton, las velocidades de formación de los radicales son muy altas, pero son necesarias también elevadas concentraciones de ion ferroso. Por su parte, la iluminación con radiación ultravioleta combinada con el proceso Fenton o con la adición de ozono aumenta la rapidez de la reacción, pero aparece un nuevo coste asociado al consumo de energía de la lámpara. Además, si se añade TiO_2 , habrá que separarlo del agua tras el tratamiento, puesto que es un sólido en suspensión (7). Así, de todos estos procesos, en el presente TFG se ha estudiado el proceso de fotocatalisis mediante radiación UV y TiO_2 .

2.2. Microorganismos patógenos presentes en las aguas residuales urbanas

En las aguas residuales urbanas pueden aparecer una gran variedad de microorganismos patógenos generalmente procedentes de las heces humanas o de animales sacrificados. Dichos agentes infecciosos incluyen algunas bacterias del género *Shigella* o *Salmonella*, o helmintos que engloban tanto a tenias del género *Taenia* como a nematodos intestinales, como los del género *Ascaris*. En aguas con contaminación fecal también son comunes los protozoos patógenos como los del género *Entamoeba* o *Giardia*, que normalmente se presentan en forma de quistes, los cuales les confieren resistencia, y los virus que producen gastroenteritis, como rotavirus o adenovirus. (1)

Sin embargo, la detección rutinaria de muchos de estos patógenos no es fácil, además de que suelen encontrarse en un número pequeño. Por tanto, como alternativa se usan microorganismos indicadores de la contaminación fecal que muestren la posible existencia de patógenos procedentes del tracto digestivo de animales y humanos (5). Idealmente, estos indicadores deberían tener una igual o mayor supervivencia que los patógenos en las aguas, deberían ser fáciles de aislar y cuantificar, y formar parte de la flora intestinal de individuos sanos. Sin embargo, no todos los indicadores cumplen estas características y aunque no son los únicos, los más utilizados son bacterias: la que más se ha empleado y estudiado su comportamiento en procesos de desinfección de las aguas es *Escherichia coli*, aunque también son comunes las bacterias del género *Enterococcus* como *Enterococcus faecalis* o del género *Pseudomonas*; encontrándose también en los medios acuáticos *Pseudomonas aeruginosa*, un patógeno oportunista de humanos. (1,8)

2.3. Fotocatálisis heterogénea mediante radiación UV-A y TiO_2

En un proceso general de fotocatálisis heterogénea, un sustrato es transformado en la superficie de un catalizador sólido capaz de absorber fotones. En la desinfección de las aguas, el catalizador más utilizado es el TiO_2 , un semiconductor relativamente abundante, barato y no tóxico (7). Al igual que otros semiconductores, tras la excitación con radiación, algunos de los electrones de la banda de valencia adquieren la suficiente energía para pasar a la banda de conducción, lo cual genera electrones (e^-) en exceso en la banda de conducción y huecos (h^+) libres en la banda de valencia. Para el TiO_2 , la energía del salto de banda es de 3.1 eV, por lo que son necesarias longitudes de onda entre 300 y 390 nm (región UV-A) para la foto-excitación de los electrones (9,10).

Los huecos generados en la banda de valencia reaccionan con el agua (H_2O) adsorbida a la superficie del TiO_2 para generar radicales hidroxilo (OH^\bullet). Por su parte, los electrones de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno (O_2) del agua para generar aniones superóxido (O_2^-) (figura 1). Así, estas especies reactivas de oxígeno actuarán sobre los microorganismos presentes, para lo que éstos deben estar suficientemente cerca de la superficie del catalizador (10).

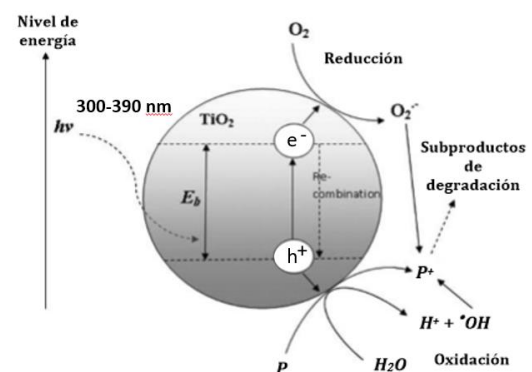


Figura 1: Mecanismo de fotoexcitación de una partícula de TiO_2 en presencia de un contaminante (P), e.g. una bacteria(1)

Las primeras y principales dianas microbianas sobre las que actúan las especies reactivas de oxígeno son las extracelulares, que, en el caso de las bacterias, son la membrana plasmática y el peptidoglicano de la pared celular. Aunque éste podría ser susceptible al ataque de los radicales, al

tratarse de un polímero muy poroso que permite el paso de moléculas de hasta 2 nm (como los OH^\bullet), se cree que más bien actúa retardando la difusión de los radicales hacia la membrana. Sin embargo, lo que está claro es que los lípidos y proteínas que componen la membrana, son muy susceptibles al ataque oxidativo por los OH^\bullet . Así, aunque estas especies reactivas también producen daño en el DNA del interior celular, en la cinética de inactivación este efecto es menor, puesto que los radicales hidroxilo actúan anteriormente sobre la membrana celular y de manera mucho más rápida (9,10).

Entender estos mecanismos podría explicar algunas de las evidencias experimentales observadas: las bacterias Gram-, como *E.coli* parecen inactivarse más rápidamente que las Gram+ como *E.faecalis*, lo cual se atribuye a que éstas últimas tienen una capa de peptidoglicano más gruesa. Además, la membrana externa que rodea el peptidoglicano de las Gram- está compuesta principalmente por lípidos, incluyendo los lipopolisacáridos, también muy susceptibles al ataque oxidativo y cuya destrucción es causante de la inactivación de muchas bacterias (1,5).

2.4. El proceso de fotocatalisis heterogénea a escala industrial

El diseño de reactores fotocatalíticos para desinfección microbiana de aguas a escala industrial no es sencillo, y su estudio comienza en el laboratorio, ya que primero se debe conocer la cinética de inactivación de los microorganismos y la influencia de ciertas variables como la intensidad de radiación o la concentración de catalizador en dicha cinética. En la legislación (3), es el número de algunos de los indicadores de la contaminación fecal el que está regulado, por lo que, éstos también serán los que sirvan de modelo para el diseño del proceso.

Aunque algunos autores han estudiado la cinética de inactivación de estos microorganismos, muy pocos han llegado a aplicar los datos de laboratorio a escala industrial. En algunos estudios únicamente se analiza la influencia del tiempo de inactivación, sin modificar la concentración de catalizador o la intensidad de radiación (1,2) y en los que se han estudiado más variables, éstas no se han incluido en la ecuación cinética (11,12). Por otro lado, entre los que se han acercado más a la aproximación de diseño de equipos para reutilización de las aguas (13), este diseño se ha realizado para la desinfección con radiación ultravioleta, sin incluir al TiO_2 . Además, los autores que han descrito de manera más formal (matemáticamente hablando) el comportamiento de los reactores fotoquímicos o fotocatalíticos (14,15), se han centrado principalmente en la degradación de contaminantes químicos de las aguas y no tanto en la eliminación de bacterias.

En consecuencia, surge la necesidad de intentar modelar tanto la cinética como el sistema de reacción adaptado específicamente al proceso de estudio: fotocatalisis mediante radiación UV en presencia TiO_2 para la eliminación de microorganismos de las aguas, y así comprobar si este proceso puede ser factible de implantación a escala industrial, para lo cual anteriormente se debe estudiar a una escala más reducida, la planta piloto.

3. OBJETIVOS

El presente TFG tiene como objetivo general el estudio del proceso de desinfección de las aguas residuales urbanas mediante fotocatalisis heterogénea, utilizando como modelos algunos de los indicadores bacterianos de la contaminación fecal (*E.coli*, *Enterococcus sp.* y *Pseudomonas sp.*). Este objetivo global se ha estructurado a partir de los siguientes objetivos parciales:

- Selección de un modelo cinético de inactivación bacteriana que permita analizar de forma precisa la influencia de las principales variables de operación: i) tiempo de tratamiento; ii) tipo de agua iii) intensidad de radiación UV; iv) concentración de foto-catalizador (TiO_2).

- Diseño y optimización de un foto-reactor de tipo anular a partir del modelo cinético seleccionado previamente. Este objetivo incluye la evaluación tecno-económica del proceso para comprobar su potencial aplicación a nivel de planta piloto.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1. Descripción de los ensayos de laboratorio seleccionados para la modelización cinética.

Los datos de laboratorio se han obtenido durante investigaciones de los años 2016-2018, desarrolladas por el grupo de investigación “Agua y Salud Ambiental” de la Universidad de Zaragoza. Las muestras de agua tomadas para los experimentos tienen dos orígenes:

- Solución salina de NaCl al 0,9% (p/v) en agua ultrapura esterilizada en autoclave, con pH de 6,4 y valores de turbidez (NTU), sólidos suspendidos totales (SST (mg/L)) y carbono orgánico disuelto (COD (mg C/l)) menores de 1. Para realizar los experimentos, la solución salina estéril se fortifica con cada una de las bacterias de estudio (previamente aisladas de aguas residuales reales): *E.coli*, *Enterococcus sp.* o *Pseudomonas sp.* hasta una concentración de 10^8 UFC/ml.
- Efluentes de dos depuradoras de aguas residuales urbanas de la Comunidad Foral de Navarra que contienen las bacterias de estudio y cuyas características aparecen en el anexo A. Las cuatro muestras de agua se recogieron tras realizarse en la EDAR, el correspondiente tratamiento biológico de filtro percolador para la eliminación de materia orgánica y posterior decantación secundaria, por lo que estas aguas tendrán unas características similares a aquellas sobre las que se aplicaría el tratamiento de desinfección objetivo del proyecto.

Para todos los ensayos de inactivación bacteriana, se añaden 100 ml de muestra de agua en un vaso de precipitados de 250 ml con agitación constante para proporcionar medio aireado y mezcla perfecta y se añade la cantidad necesaria del catalizador (TiO_2 FN2) para conseguir la concentración deseada. Posteriormente, se introduce el vaso de precipitados en una cámara de irradiación que emite en el ultravioleta entre los 315-400 nm, rango necesario para activar al catalizador. La temperatura de trabajo fue la temperatura ambiente del laboratorio (aproximadamente 25 °C).

Las condiciones de operación utilizadas para los ensayos vienen descritas en la tabla 1, así como las variables que influyen sobre la concentración bacteriana. Como se observa en dicha tabla, los valores de intensidad y de concentración de catalizador elegidos para los ensayos donde éstos no se consideran variables son de 500 W/m² y 1 g/L respectivamente, valores también utilizados por otros autores a escala de laboratorio (2,8)

Tabla 1: Condiciones de operación analizadas en los diferentes experimentos. En los conjuntos de ensayos A y B se analizó el comportamiento de los tres tipos bacterianos. Los conjuntos de ensayos C y D se realizaron únicamente con *E.coli* y *Enterococcus sp.*

	Tipo de agua	Tiempo de tratamiento (min)	[TiO ₂] (g/L)	Intensidad de radiación (W/m ²)	Variable
Conjunto de ensayos A	Solución salina	0-120	1	500	Tiempo
Conjunto de ensayos B	Muestras de EDAR	120	1	500	Tipo de agua
Conjunto de ensayos C	Solución salina	10	0-2	500	[TiO ₂]
Conjunto de ensayos D	Solución salina	0-120	1	0-750	Dosis UVA*

*La dosis UVA se define como el producto entre el tiempo de tratamiento y la intensidad de radiación.

Así, en cada uno de estos conjuntos de ensayos, se determinó la concentración bacteriana para diferentes valores de la variable estudiada (e.g. en el conjunto de ensayos A, concentración bacteriana a diferentes tiempos entre 0 y 120 minutos). Este análisis microbiológico, se realizó por el método de siembra en superficie en medios de cultivo selectivos para *E.coli*, *Enterococcus sp.* y *Pseudomonas sp.* En el anexo B se recoge más información sobre el método utilizado. En este método, el cálculo de la concentración bacteriana, expresada en unidades formadoras de colonia por mililitro (UFC/ml), se realiza a partir del conteo de las colonias en placa, procedentes de distintas diluciones seriadas de la suspensión original. Así, se calculó el valor de concentración bacteriana promedio, estimado a partir de todas las diluciones y estos valores promedio fueron los únicos datos proporcionados al autor de este TFG y los que se usaron para la modelización cinética. Para el análisis de datos, los valores promedio de concentración bacteriana se normalizaron dividiendo entre la concentración inicial y se asumió que una UFC equivale a una bacteria en la muestra.

4.2. Herramientas informáticas para la modelización cinética y diseño del foto-reactor

Todos los cálculos numéricos se han realizado mediante el software Excel® de Microsoft. En particular, el cálculo de los parámetros de los modelos cinéticos analizados se ha realizado mediante regresión no lineal (véase Anexo C), utilizando la herramienta Solver, de Excel®.

5. MODELIZACIÓN CINÉTICA

5.1. Introducción a los modelos cinéticos de inactivación microbiana.

Como se ha indicado en la introducción general, conocer la cinética de la inactivación bacteriana a partir de experimentos de laboratorio es esencial para el diseño de reactores a mayor escala. A partir de la integración del modelo cinético en las ecuaciones de diseño del reactor, se puede predecir la evolución de concentración bacteriana a lo largo del mismo, y también analizar la influencia de las distintas variables de operación.

La mayoría de los modelos cinéticos de inactivación microbiana son modelos empíricos y no específicos del proceso de fotocatalisis, cuya representación gráfica puede presentar diversas formas, tal como se indica en la Figura 2. La curva más sencilla corresponde a una disminución exponencial de la concentración bacteriana con el tiempo, asumiendo que todos los microorganismos presentes se inactivan a la misma velocidad (curva A del gráfico en escala logarítmica de la figura 2). Sin embargo, en ocasiones se observan desviaciones del comportamiento exponencial, apareciendo “hombros” y “colas”, como los casos de las curvas de tipo B, C y D.

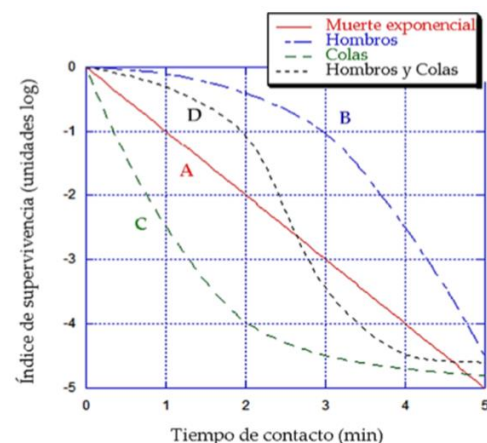


Figura 2: Curvas típicas de evolución de inactivación microbiana (1)

En el caso de las curvas con “hombro” (curvas B y D), hay una fase inicial en la que las bacterias mueren más lentamente debido a una resistencia inicial de éstas al tratamiento. Por otro lado, suele ser más común observar el fenómeno de las “colas” (curvas C y D), que se caracterizan por una fase final con muerte más lenta, posiblemente por adaptación de los microorganismos al medio y/o la prevalencia de microorganismos resistentes (10,14).

Para la descripción matemática de estas curvas, se han planteado distintos modelos cinéticos. El más sencillo, el modelo de Chick, (ecuación 1) describe la curva de inactivación de tipo A (Figura 2) en la que la dependencia entre la concentración de bacterias (N) y el tiempo (t) es exponencial, siendo N_0 la concentración inicial de bacterias, y cuyo único parámetro es k_I , la constante de inactivación. Posteriormente, Hom propuso una generalización del modelo anterior, incluyendo un nuevo parámetro (m) (ecuación 2), que ajusta las curvas en las que aparece el fenómeno del “hombro” o de la “cola”. Por otro lado, también se pueden describir los fenómenos simultáneos de “hombro” y “cola” (curva D de la figura 2) con el llamado modelo de Hom generalizado (ecuación 3), en el que se incluyen dos constantes (k_1 y k_2), además del parámetro m . (9,10,14)

$$N = N_0 \cdot \exp(-k_I \cdot t) \quad \leftrightarrow \quad r_I = -\frac{dN}{dt} = k_I \cdot N \quad [1]$$

$$N = N_0 \cdot \exp(-k_I \cdot t^m) \quad \leftrightarrow \quad r_I = -\frac{dN}{dt} = m \cdot k_I^{1/m} \cdot N \cdot \left(\ln \left(\frac{N}{N_0} \right) \right)^{(m-1)/m} \quad [2]$$

$$N = N_0 \cdot \exp(-k_1 \cdot (1 - \exp(-k_2 \cdot t))^m) \quad \leftrightarrow$$

$$\leftrightarrow \quad r_I = -\frac{dN}{dt} = m \cdot k_2 \cdot N \cdot \left(\ln \left(\frac{N}{N_0} \right) \right)^{(m-1)/m} \cdot \left(k_1 + \ln \left(\frac{N}{N_0} \right) \right)^{1/m} \quad [3]$$

Por otro lado, modificaciones del modelo logístico de Verhulst (16) y del modelo de Gompertz, (17) permiten describir explícitamente la inactivación microbiana mediante la inclusión de una cierta concentración de bacterias resistentes (N_R), y que explica la curva C de la figura 2. Las ecuaciones 4 y 5 corresponden respectivamente a los modelos de Verhulst y de Gompertz modificados. Ambos incluyen una constante cinética de inactivación (k_I) y una población residual de bacterias resistentes (N_R). A partir de estos modelos, se define la denominada “actividad residual”, a_R , como el cociente entre N_R y N_0 :

$$r_I = -\frac{dN}{dt} = k_I \cdot N \cdot (N - N_R) \quad \leftrightarrow$$

$$N = \frac{N_R}{1 - \left(\frac{N_0 - N_R}{N_0} \right) \cdot \exp(-k_I \cdot N_R \cdot t)} = \frac{N_R}{1 - (1 - a_R) \cdot \exp(-k_I \cdot N_R \cdot t)} \quad ; \quad a_R = \frac{N_R}{N_0} \quad [4]$$

$$r_I = -\frac{dN}{dt} = k_I \cdot N \cdot \ln \left(\frac{N}{N_R} \right) \quad \leftrightarrow$$

$$N = N_0 \cdot \left(\frac{N_R}{N_0} \right)^{1 - \exp(-k_I \cdot t)} = N_0 \cdot (a_R)^{1 - \exp(-k_I \cdot t)} \quad ; \quad a_R = \frac{N_R}{N_0} \quad [5]$$

El denominado modelo bifásico de Pruitt y Kamau (18) considera la existencia de dos subpoblaciones microbianas con diferente tolerancia al tratamiento de inactivación. Cada subpoblación tiene asociada una constante de inactivación (k_1 y k_2), por lo que cada una se inactiva con una velocidad diferente, y p es la fracción de microorganismos perteneciente a una de las poblaciones ($0 < p < 1$). En definitiva, este modelo tiene 3 parámetros ajustables: k_1 , k_2 y p . Las ecuaciones que describen este modelo son las siguientes:

$$\begin{aligned}
N &= N_1 + N_2 \quad ; \quad r_{i_1} = -\frac{dN_1}{dt} = k_1 \cdot N_1 \quad ; \quad r_{i_2} = -\frac{dN_2}{dt} = k_2 \cdot N_2 \\
r_i &= -\frac{dN}{dt} = r_{i_1} + r_{i_2} = -\frac{dN_1}{dt} - \frac{dN_2}{dt} = k_1 \cdot N_1 + k_2 \cdot N_2 \quad \leftrightarrow \\
N &= N_0 \cdot (p \cdot \exp(-k_1 \cdot t) + (1-p) \cdot \exp(-k_2 \cdot t)) \quad \leftrightarrow \quad p = \frac{N_1}{N_1 + N_2} = \frac{N_1}{N} \\
N_{i_0} &= N_0 \cdot p \quad ; \quad N_{2_0} = N_0 \cdot (1-p)
\end{aligned}
\tag{6}$$

Relacionado más específicamente con la eliminación microbiana mediante procesos fotocatalíticos con TiO₂, Marugán y cols. (19) han propuesto un modelo basado en las interacciones entre los microbios y las partículas de TiO₂. En este modelo, los microorganismos se diferencian en vivos (N_v), dañados (N_d) e inactivados (N_i), con tres parámetros ajustables (k_i , K_{ads} y m) y quedando expresado por las siguientes ecuaciones:

$$r_i = -\frac{dN_v}{dt} = \frac{k_i \cdot K_{ads} \cdot N_v^m}{1 + K_{ads} \cdot (N_v^m + N_d^m)} \tag{7}$$

$$r_d = \frac{dN_d}{dt} = \frac{k_i \cdot K_{ads} \cdot (N_v^m - N_d^m)}{1 + K_{ads} \cdot (N_v^m + N_d^m)} \tag{8}$$

En todos los modelos descritos, el valor de los parámetros, y particularmente la constante cinética de inactivación, varía con el microorganismo a inactivar y con las condiciones de operación. Entre éstas, las más importantes son la intensidad de la radiación y la concentración del foto-catalizador (e.g. TiO₂), ya que determinan el diseño del foto-reactor. Por tanto, el objetivo es seleccionar, de entre los modelos anteriores, el más adecuado para predecir la evolución de la concentración bacteriana con el tiempo de inactivación y después, para el modelo seleccionado, se analizará la dependencia de la constante cinética con las distintas condiciones de operación.

5.2 Resultados y discusión.

5.2.1. Selección del modelo cinético.

Puesto que los modelos anteriores predicen la evolución de la concentración de bacterias con el tiempo, como punto de partida se tomaron los resultados obtenidos del conjunto de ensayos A, a partir del que se representó la evolución con el tiempo de la concentración bacteriana (normalizada por la concentración inicial) en las figuras 3-5. De los modelos anteriores, el propuesto por Marugán (19) no podrá ser evaluado como posible candidato, puesto que no se distinguió experimentalmente entre bacterias vivas y dañadas.

Por otro lado, observando la tendencia de los puntos experimentales para las tres bacterias estudiadas en las curvas de inactivación (figuras 3-5), se observa el fenómeno mencionado como “cola”, es decir, la inactivación es más lenta al final del tratamiento, por lo que ni el modelo de Chick ni el de Hom generalizado serán, en principio, los más adecuados para describir la cinética. En consecuencia, los modelos a evaluar son el modelo de Hom, el logístico de Verhulst, el de Gompertz y el bifásico, de los cuales se seleccionará el que mejor ajuste a los datos experimentales.

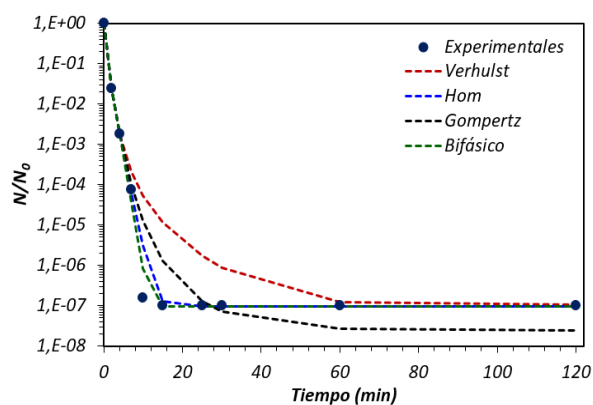


Figura 3: Ajuste de los diferentes modelos a los datos experimentales para *Escherichia coli*

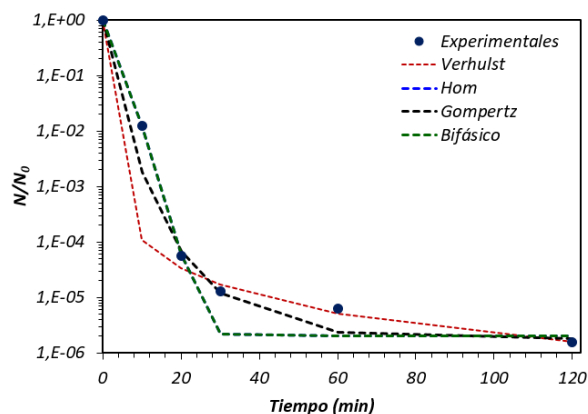


Figura 4: Ajuste de los diferentes modelos a los datos experimentales para *Enterococcus sp.*

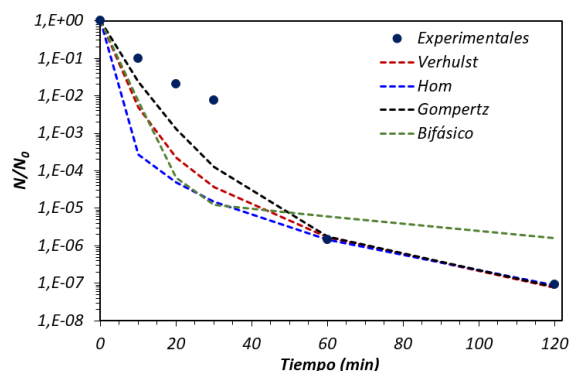


Figura 5: Ajuste de los diferentes modelos a los datos experimentales para *Pseudomonas sp.*

El ajuste de cada uno de los modelos a los datos experimentales se realizó mediante regresión no lineal utilizando la suma de residuos relativos cuadrados (SRRC, ver Anexo C) como función objetivo a minimizar y como estadístico para la selección del mejor modelo. Como se observa en la tabla 2, los ajustes proporcionados por todos los modelos son satisfactorios, y para los tres microorganismos, el modelo bifásico (ec. 6) es el que tiene menor valor de SRRC, dado que tiene más parámetros. Sin embargo, teniendo en cuenta el bajo número de puntos experimentales disponibles, para abordar el diseño y optimización del foto-reactor, se eligió el modelo de Gompertz (ec.5), que es el modelo con dos parámetros que mejor se ajusta a los datos para las tres bacterias (según el valor de SRRC). En la Tabla 2, se incluyen también los parámetros estadísticos R^2 y CSM, que se definen en el anexo C.

Tabla 2: Valores de los parámetros cinéticos y estadísticos de cada modelo y para cada una de las bacterias.

Modelo	Parámetros	<i>E.coli</i>	<i>Enterococcus sp.</i>	<i>Pseudomonas sp.</i>
Hom (Ec. 2)	k_I (min^{-m})	1,836	6,825	4,383
	m	0,928	0,140	0,273
	SRRC	5,814	1,305	2,989
	R^2	0,9998	0,9998	0,9870
	CSM	9,546	7,617	3,341
Verhulst (Ec. 4)	k_I (min^{-1})	$2,491 \cdot 10^{-2}$	$1,067 \cdot 10^{-4}$	$2,524 \cdot 10^{-3}$
	a_R	$1,047 \cdot 10^{-7}$	$3,460 \cdot 10^{-11}$	$1,111 \cdot 10^{-8}$
	SRRC	3,222	1,929	3,762
	R^2	0,9993	0,9998	0,9869
	CSM	6,827	7,608	2,336

Gompertz (Ec. 5)	k_1 (min^{-1})	0,342	0,065	0,024
	α_R	$9,727 \cdot 10^{-8}$	$1,826 \cdot 10^{-6}$	$3,169 \cdot 10^{-8}$
	SRRC	2,964	1,176	2,469
	R ²	0,9994	0,9998	0,9922
	CSM	6,855	7,924	3,860
Bifásico (Ec. 6)	k_1 (min^{-1})	$1,477 \cdot 10^{-2}$	$2,254 \cdot 10^{-2}$	0,0222
	k_2 (min^{-1})	1,717	0,495	0,222
	ρ	$1,9367 \cdot 10^{-7}$	$2,3946 \cdot 10^{-5}$	$1,215 \cdot 10^{-6}$
	SRRC	2,176	0,203	0,938
	R ²	0,9994	0,9999	0,9998
	CSM	5,360	8,308	6,617

A partir de los valores de la constante de inactivación (k_i) obtenidos con el modelo de Gompertz, se observa que *E.coli* es la bacteria más sensible al tratamiento, seguida por *Enterococcus sp.* y por último, la más resistente es *Pseudomonas sp.* En algunos estudios de inactivación (1,5), se ha observado que, en general, las bacterias Gram- (*Pseudomonas sp.* y *E.coli*) son más sensibles que las Gram+ (*Enterococcus sp.*), debido a las diferencias estructurales en su pared celular. Sin embargo, la inactivación de cada tipo bacteriano varía considerablemente según el tipo de tratamiento de oxidación avanzada. Además, ha de tenerse en cuenta que, en este caso, salvo *E.coli*, no se conocen las especies de los otros dos géneros bacterianos, por lo que también puede existir cierta variabilidad en los resultados y en su comparación con los de los otros estudios.

5.2.2. Influencia de otras variables en la cinética de inactivación

Como ya se ha comentado, la constante cinética de inactivación depende de las condiciones de operación (intensidad de radiación, la concentración de TiO_2 , pH, temperatura, etc.), por lo que, para el adecuado diseño del reactor, previamente es necesario obtener experimentalmente la dependencia de k_i con estas variables. Tomando el modelo de Gompertz (ec. 5), y a partir de los conjuntos de ensayos B-D, se ha obtenido la siguiente expresión empírica para estimar la constante de inactivación (k_i) en función de las variables estudiadas:

$$r_i = -\frac{dN}{dt} = k_i \cdot N \cdot \ln\left(\frac{N}{N_R}\right) \quad ; \quad k_i = \eta_G \cdot \frac{k_{max} \cdot I \cdot [\text{TiO}_2]}{K_{\text{TiO}_2} + [\text{TiO}_2]} \quad [9]$$

En esta expresión, k_{max} y K_{TiO_2} son parámetros determinados experimentalmente para cada bacteria y η_G un factor de eficacia que permite corregir el valor de la constante de inactivación cuando el tratamiento se aplica en agua de EDAR en lugar de en solución salina ultrapura.

Influencia de la composición del agua

Aunque en el laboratorio se pueda simular un proceso de desinfección en solución salina ultrapura (conjunto de ensayos A), a escala real las bacterias no van a encontrarse en esa situación, sino que en el agua habrá cierta turbidez, materia orgánica disuelta (COD), o sólidos suspendidos (SST). Sin embargo, en el proceso de estudio que se plantea implantar, estos parámetros no presentarán valores muy elevados, puesto que en la EDAR correspondiente se habrán realizado tratamientos previos de depuración.

Así, la influencia de la composición del agua puede estudiarse a partir del conjunto de ensayos B, en el que se analizaron cuatro muestras de agua de EDAR. Puesto que se midió la concentración de cada tipo bacteriano a los 120 minutos, se calculó, para las cuatro muestras de agua, el valor de la constante cinética asumiendo el modelo de Gompertz y fijando el valor de actividad residual

($N_R/N_0=a_R$) obtenido del ajuste a partir de los datos del conjunto de ensayos A. Los valores de intensidad de radiación y $[TiO_2]$ fueron constantes en todos los ensayos del conjunto B e iguales a $500 W/m^2$ y $1 g/l$, respectivamente, como se indicó en el apartado de Materiales y Métodos.

Como se observa en la tabla 3, el valor de la constante cinética en los tres casos, para las cuatro muestras de agua de EDAR es similar, por lo que, al menos en el rango de valores de las características (pH, COD, SST y turbidez) de las aguas estudiadas (véase anexo A), se puede considerar que la constante cinética de inactivación se mantiene más o menos constante con independencia del tipo de agua de EDAR.

Tabla 3: Valores de las constantes cinéticas para cada microorganismo para las cuatro muestras de EDAR y para la solución salina obtenida a partir del conjunto de ensayos A (agua limpia)

	$k_i (10^{-3} \cdot \text{min}^{-1})$		
	<i>E.coli</i>	<i>Enterococcus sp.</i>	<i>Pseudomonas sp.</i>
Muestra 1	4,863	4,768	6,594
Muestra 2	3,491	5,866	1,860
Muestra 3	3,674	3,351	8,166
Muestra 4	5,762	12,78	3,214
Media \pm SD	4,447 \pm 1,067	6,691 \pm 4,187	3,121 \pm 2,520
Agua limpia	341,8	64,86	24,35

Como también se observa, aunque para la inoculación en agua ultrapura aparecían diferencias en la sensibilidad de cada bacteria al tratamiento (véase tabla 2), para las muestras de agua de EDAR no parece haber diferencias significativas; la constante cinética es similar para las tres (tomando la media de las cuatro muestras, el promedio de la constante para las tres bacterias es $(4,753 \pm 1,804) \cdot 10^{-3} \text{min}^{-1}$). Con todo, aunque las constantes cinéticas tengan valores similares independientemente del tipo de muestra de agua y del tipo de bacteria, el valor de k_i es mayor en una solución salina ultrapura que en agua de EDAR, lo que demuestra que en un agua con otras sustancias orgánicas e inorgánicas la inactivación es más lenta.

Aunque existen pocos estudios donde se hayan realizado comparativas de fotocátalisis heterogénea en agua de EDAR y en solución salina ultrapura, en (20), se comprobó que las moléculas orgánicas del agua de EDAR también se adsorben al catalizador y reaccionan con los radicales hidroxilo, por lo que es razonable pensar en que, una posible competencia de estas moléculas con las bacterias, podría reducir la velocidad de inactivación de estas últimas. Por tanto, para contemplar este efecto en el valor de k_i , para cada bacteria se definió un factor de eficacia (η_c), que multiplicará a la constante cinética calculada en agua ultrapura. Dicho factor se calcularía dividiendo el promedio de la constante cinética de la bacteria en agua de EDAR entre la constante cinética de la bacteria en solución salina ultrapura. Así, para *E.coli* se obtiene un valor del factor de eficacia de 0,013, para *Enterococcus sp.*; de 0,103 y para *Pseudomonas sp.*; de 0,128. Es decir, *E.coli*, que en agua ultrapura es la que más rápido se inactiva, en agua de EDAR es para la que hay mayor pérdida de eficacia en la inactivación; y para *Pseudomonas sp.*, que es la más resistente al tratamiento en agua ultrapura, la pérdida de eficacia no es tan alta. Esta diferente pérdida de eficacia no parece poder explicarse de manera sencilla, y puesto que no hay ningún trabajo previo que realice toda esta comparativa, puede pensarse en que existen diferencias entre las especies y cepas de las bacterias analizadas en los conjuntos de ensayos A y B.

Efecto de la concentración de catalizador

En la mayor parte de los estudios (10,21,22), sea con contaminantes orgánicos o con bacterias, se observa que la constante de inactivación aumenta con la concentración de TiO_2 hasta alcanzar un valor de saturación que depende del tipo de microorganismo, y los resultados experimentales muestran el mismo fenómeno (figuras 6 A y B).

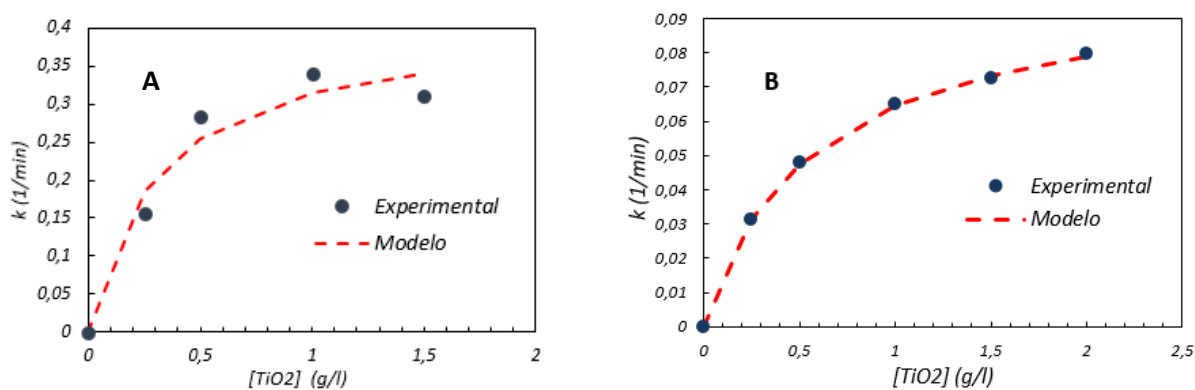


Figura 6: Evolución de la constante de inactivación con la $[\text{TiO}_2]$: (A) *E.coli*, (B) *Enterococcus sp.*

Para explicar este fenómeno de saturación ha de considerarse que las partículas de TiO_2 tienen un diámetro de unos 20-30 nm, mientras que las bacterias tienen un diámetro promedio de 1 μm , y se debe producir adsorción de las partículas de TiO_2 a la superficie bacteriana. Así, si la concentración de TiO_2 es elevada, toda la superficie bacteriana estará cubierta por partículas de catalizador y no podrán unirse más. Por otro lado, si se aumenta demasiado el valor de $[\text{TiO}_2]$, se llegan a formar agregados de hasta 500 nm, por lo que la superficie catalítica expuesta disminuye. Además, el TiO_2 es un sólido que absorbe y dispersa la radiación, y por tanto, si su concentración es demasiado alta, la intensidad UV que alcance las zonas más alejadas de la fuente de iluminación será menor (10,21,22). Así, para evaluar el efecto de esta variable en la constante cinética (k_i), se analizaron los datos del conjunto de ensayos C. Conociendo la concentración bacteriana a los 10 minutos, se calculó la constante cinética (k_i) asumiendo el modelo de Gompertz y fijando el valor de actividad residual (a_R) obtenido a partir del análisis de los resultados del conjunto de ensayos A. Los valores de k_i obtenidos de esta manera, (Figuras 6 A y B), se ajustan a la ecuación 9 mediante regresión no lineal, (esta vez minimizando el valor de SRC), y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4: Parámetros cinéticos y estadísticos para cada tipo de bacteria.

	<i>Escherichia coli</i>	<i>Enterococcus sp.</i>
$k_{max} (m^2/W \cdot min)$	$8,178 \cdot 10^{-4}$	$2,017 \cdot 10^{-4}$
$K_{\text{TiO}_2} (g/l)$	0,301	0,558
SRC	$3,150 \cdot 10^{-3}$	$1,281 \cdot 10^{-6}$
R^2	0,960	0,999
CSM	1,891	7,154

Por otro lado, como también se observa en las figuras 6 A y B, los valores de la constante cinética representados para *E.coli* son un orden de magnitud mayor que para *Enterococcus sp.*, al igual que ocurría con las constantes cinéticas estimadas a partir del conjunto de ensayos A, debido a la mayor sensibilidad de *E.coli* al tratamiento en agua ultrapura. En cuanto al efecto de las altas concentraciones de TiO_2 en la constante cinética, se observa que en *E.coli*, a partir de 1 g/l aproximadamente, se alcanza el valor de saturación, mientras que para *Enterococcus sp.* no se ha alcanzado el valor máximo. Por otra parte, la validez de la ecuación 9 se comprueba comparando los

valores de k_i calculados a partir de k_{max} y K_{TiO_2} , estimados de la figura 6, con los valores obtenidos de k_i del conjunto de ensayos A (tomando 1 g/l de $[TiO_2]$ y 500 W/m² de intensidad de luz UV). Así, los valores obtenidos en ambos casos son $k_i=0,314 \text{ min}^{-1}$ (ec. 9) vs $k_i=0,342 \text{ min}^{-1}$ (conjunto de ensayos A) para *E.coli* y $k_i=0,064 \text{ min}^{-1}$ (ec. 9) vs $k_i=0,065 \text{ min}^{-1}$ (conjunto de ensayos A) para *Enterococcus sp.*

Por último, hay que tener en cuenta que, en el parámetro K_{TiO_2} solo se incluye el efecto de la saturación a concentraciones de TiO_2 elevadas causado por la agregación de las partículas y cubrimiento total de la superficie bacteriana, pero no el efecto de la disminución de la intensidad debida a la turbidez del catalizador. Esto se debe a que el sistema de laboratorio está compuesto por un matraz agitado con un volumen pequeño de suspensión (100 ml), con lo que las zonas más alejadas de la lámpara y a las que llegaría una menor intensidad de radiación, se mezclan instantáneamente con aquellas más iluminadas.

Influencia de la intensidad de radiación UVA

En algunos estudios (11,23), se ha observado una dependencia lineal de la velocidad de inactivación (r_i) con la intensidad UV. Sin embargo, otros investigadores defienden que, a intensidades elevadas, dicha dependencia deja de ser lineal, y la velocidad de inactivación aumentará más lentamente, hasta alcanzar un valor límite por encima del cual no incrementará más, aunque se siga aumentando la intensidad (14,21). Este fenómeno se atribuye a que el catalizador tiene un límite en cuanto a los huecos (h^+) que se pueden generar en las partículas de TiO_2 . El rango en el que la velocidad de inactivación aumenta de forma lineal con la intensidad UV, dependerá, entre otros factores, de la concentración de catalizador (mayor cuanto mayor sea la concentración). En algunos estudios de desinfección bacteriana de *E.coli*, como en (23); para $[TiO_2]=0,2 \text{ g/L}$, la dependencia resultó ser lineal hasta 600 W/m² y en (11), hasta 385 W/m² para $[TiO_2]=0,25 \text{ g/L}$, pero en ninguno de ellos se analizaron valores de intensidad mayores de los indicados.

Así, para observar el efecto de la intensidad de radiación, se analizaron los datos del conjunto de ensayos D, en el que se estudió la evolución de la concentración bacteriana con la dosis UV-A ($D=I \cdot t$) y se ajustaron al modelo de Gompertz. Al realizar este ajuste, se está asumiendo que la constante de inactivación (k_i) aumenta de forma lineal con la intensidad de radiación en el rango estudiado (0-750 W/m²), lo cual parece razonable teniendo en cuenta los resultados de los estudios (11) y (23) y que en este caso la concentración de TiO_2 es más alta que la utilizada en estos estudios (1 g/L). Puesto que en este conjunto de ensayos se trabajó con agua ultrapura, no se incluyó el valor del factor de eficacia. La concentración de TiO_2 es constante e igual a 1 g/l, y tomando como valor de K_{TiO_2} para cada bacteria, el obtenido en el apartado anterior, se calculó el valor de k_{max} y se comparó con el valor de k_{max} obtenido en dicho apartado, lo que servirá para comprobar la dependencia lineal con la intensidad UV, validando así el modelo propuesto. El ajuste se realizó mediante regresión no lineal y al igual que en el análisis de datos del conjunto de ensayos A, se minimizó el valor de SRRC.

Tabla 5: Valores de los parámetros cinéticos y estadísticos para ambos microorganismos.

	<i>E.coli</i>	<i>Enterococcus sp.</i>
$k_{max} (m^2/W \cdot min)$	$4,072 \cdot 10^{-4}$	$2,000 \cdot 10^{-4}$
α_R	$7,27 \cdot 10^{-9}$	$1,69 \cdot 10^{-6}$
SRRC	5,900	2,928
R ²	0,9996	0,9998
CSM	7,767	8,283

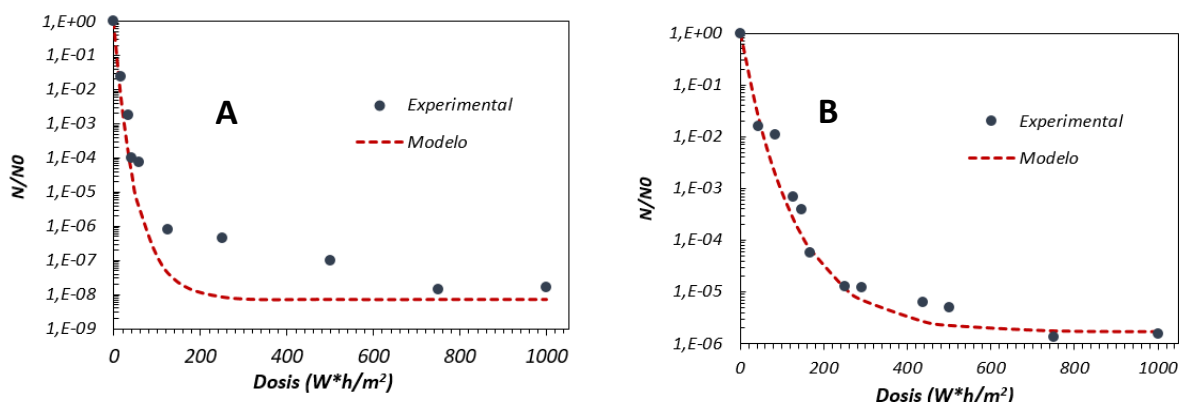


Figura 7: Evolución de la concentración bacteriana con la dosis y ajuste de los datos experimentales al modelo de Gompertz: (A) *E. coli* ; (B) *Enterococcus sp.*

Atendiendo a los resultados reflejados en la tabla 5 y en las gráficas de la figura 7, se observa que el ajuste es mejor en el caso de *Enterococcus sp.*, que para *E.coli*, pues el valor de SRRC es menor para *Enterococcus sp.* y el valor de CSM es mayor para esta bacteria también.

Por otro lado, al comparar los valores de k_{max} reflejados en las tablas 4 y 5, se observa que son muy parecidos para *Enterococcus sp.* ($2,017 \cdot 10^{-4}$ y $2,000 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{W} \cdot \text{min}$), por lo que para esta bacteria, el modelo propuesto (ec. 9) puede considerarse adecuado para predecir su inactivación. También puede considerarse como válida la asunción inicial de la dependencia lineal de la velocidad de inactivación respecto a la intensidad de radiación en el rango estudiado (0-750 W/m²). Para *E.coli*, el valor reflejado en la tabla 4 ($8,178 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{W} \cdot \text{min}$) es aproximadamente el doble que el calculado en este apartado ($4,072 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{W} \cdot \text{min}$), lo que puede deberse, a errores experimentales, o a que quizás éste no sea el modelo más adecuado para describir la inactivación de *E.coli*. En cuanto a los valores de actividad residual calculados en este conjunto de ensayos, para ambos microorganismos están relativamente próximos a los que se calcularon en el conjunto A: mismo orden de magnitud para *Enterococcus sp.* y un orden de magnitud mayor para *E.coli* (en el conjunto A)

5.3. Consideraciones sobre la modelización cinética para futuros estudios

En primer lugar, hubiera sido interesante trabajar con las mismas especies y cepas bacterianas en todos los ensayos realizados, para que las posibles diferencias experimentales en el valor de los parámetros cinéticos se deban únicamente a la influencia de la variable de estudio. También podrían haberse identificado las especies y cepas bacterianas concretas mediante técnicas de biología molecular basadas en la PCR o secuenciación.

Por otro lado, antes de la aplicación del modelo cinético al diseño del foto-reactor, dicho modelo debería validarse con más experimentos. Por ejemplo, los ensayos en los que se estudió la influencia de la intensidad de radiación y la concentración de catalizador podrían realizarse también en agua real de EDAR. Por otro lado, en los conjuntos de ensayos B y C podría determinarse la concentración bacteriana a diferentes tiempos para calcular la constante cinética de forma más precisa, en vez de estimarla a partir de la concentración bacteriana a un solo tiempo.

Por último, en futuros estudios podría analizarse el efecto del pH y la temperatura en la constante de inactivación. Aunque en general, la temperatura no parece tener mucha influencia en la cinética de desinfección (14,22), para el pH existen diferencias experimentales en cuanto a su efecto. En algunos estudios (14), se observa que la velocidad de desinfección de *Streptococcus faecalis* fue mayor a pH=5 que a pH de entre 7-8 (valores característicos de las aguas residuales urbanas), lo cual

podría explicarse porque, a pH ácidos, la superficie del catalizador se carga positivamente, lo que puede favorecer la interacción con las envolturas bacterianas, que presentan cargas negativas. Sin embargo, en otros estudios, no se observan diferencias en la inactivación de *E.coli* para el rango de pH entre 4 a 9 (24).

6. DISEÑO Y OPTIMIZACIÓN DE UN FOTO-REACTOR A ESCALA DE PLANTA PILOTO

6.1. Introducción a las características generales del sistema de estudio

Existen varios tipos de reactores para llevar a cabo la desinfección o eliminación de contaminantes del agua, y en su diseño se deberán tener en cuenta varios aspectos. En primer lugar, existen dos diferentes fuentes de iluminación: la radiación solar o la iluminación artificial con lámpara UV. La iluminación artificial es más costosa económicamente, pero el proceso es mucho más eficiente que si se opta por la radiación solar, puesto que la primera no depende del clima (21) y se puede seleccionar el rango concreto de longitudes de onda donde absorbe el catalizador (315-400nm). Además, en este TFG, los ensayos de laboratorio se han realizado con lámpara artificial, así que para el foto-reactor objetivo de diseño, se optó por una lámpara artificial, concretamente, una lámpara de mercurio a baja presión, que emite en el rango de longitudes de onda de interés (25,26)

Otro aspecto a determinar es la configuración del reactor. Frente a un tanque agitado en el que la rentabilidad económica del proceso ha resultado en ocasiones limitada debido al gran volumen necesario, suelen ser más comunes los reactores de tipo tubular, que pueden ser iluminados desde el interior o desde el exterior (25). Puesto que es más sencillo de construir, para este proyecto se escogió una configuración del reactor tubular con lámpara interior, la cual está recubierta por una pared de un material que no absorba parte de la radiación UVA (habitualmente cuarzo). Así, el agua circula, impulsada por una bomba, a través del espacio anular entre la lámpara y un tubo exterior, normalmente de acero inoxidable (21).

Por otro lado, en el reactor, el TiO_2 puede encontrarse en suspensión o puede inmovilizarse en la pared que recubre la lámpara. Debido a las limitaciones de transferencia de materia derivadas de la segunda opción, especialmente por el gran tamaño de las bacterias, es preferible mantener el catalizador en suspensión (15). Sin embargo, esto implica que tras el tratamiento de desinfección se debe separar del agua, lo cual se puede realizar por sedimentación o microfiltración, mediante el uso de membranas (27). La sedimentación espontánea es un proceso más barato que la filtración *a priori*, dado que las membranas usadas en éste contribuirán a que exista una caída de presión en el sistema que implicaría un mayor gasto energético en la impulsión del agua. Sin embargo, la microfiltración es un proceso más rápido, se puede trabajar fácilmente en continuo y puesto que, en general, las partículas de TiO_2 tienen un menor tamaño que las bacterias (30 nm frente a 1 μm), las pocas bacterias que pudieran quedar tras la desinfección no atravesarían el filtro (10). Además, el TiO_2 separado del agua se podrá reutilizar para el proceso fotocatalítico, evitando así costes adicionales.

Así, fijando como objetivo la eliminación de una determinada concentración bacteriana, los parámetros de diseño del sistema son fundamentalmente: las dimensiones del reactor (longitud y radio) y la potencia consumida por la lámpara del interior del mismo.

Además, también es interesante estimar la potencia consumida por la bomba que impulsa el agua por el reactor y la potencia de la bomba que impulsa el agua a través del filtro. Además, puesto que la cinética de inactivación bacteriana es más lenta que la cinética de eliminación de compuestos orgánicos (14), es esperable que la longitud del reactor tubular sea bastante elevada; y una posible opción de diseño es construir varios tubos de forma plegada, como se observa en la figura 8, con tubos paralelos conectados por dos codos de 90°, un modelo similar al empleado en otros estudios de fotocatalisis (12).

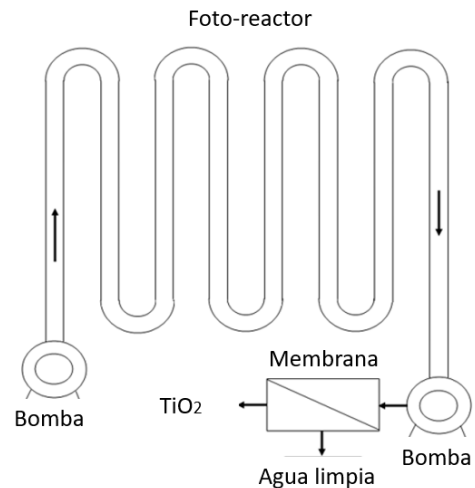


Figura 8: Esquema del foto-reactor objetivo de diseño

6.2. Resultados y discusión

6.2.1. Deducción del modelo de diseño para el foto-reactor

El modelo propuesto para un reactor tubular operando en estado estacionario, en régimen laminar, en modo isotérmico y despreciando la difusión radial y longitudinal, viene descrito por la ecuación 10. La operación en régimen laminar implica valores bajos de velocidad de circulación del fluido y se justifica porque la cinética de desinfección también es lenta, en comparación con las cinéticas de eliminación de contaminantes orgánicos, donde es posible la operación en régimen turbulento y por tanto, con velocidades de circulación altas (14). Así, la operación en régimen laminar, implica una dependencia radial de las propiedades de transporte: velocidad, temperatura, concentración de reactante (las bacterias) y, en este caso, intensidad de radiación, puesto que se trata de una reacción fotocatalítica.

La difusión en dirección axial y radial se ha despreciado debido al elevado peso molecular de las bacterias, en comparación con el de una molécula química y puesto que se asume operación en modo isoterma, tampoco se consideran gradientes radiales y longitudinales de temperatura. En consecuencia, en la ecuación 10, solo se considera la dependencia radial de la velocidad y de la intensidad de radiación, incluida en la constante cinética de inactivación ($k_i(r)$).

$$v(r) \cdot \frac{dN}{dz} + k_i(r) \cdot N \cdot \ln\left(\frac{N}{N_R}\right) = 0 \quad [10]$$

En esta ecuación, el primer sumando representa la variación de la concentración bacteriana (dN) en un elemento diferencial de longitud del reactor (dz), junto con la dependencia radial de la velocidad ($v(r)$). Por otro lado, esta variación de la concentración bacteriana a lo largo del reactor dependerá de la cinética de inactivación. En este trabajo se ha elegido el modelo de Gompertz, aunque el balance de materia puede formularse para cualquier otro modelo cinético (véase Anexo G). Como reflejaba la ecuación 9, la constante cinética de inactivación k_i depende de la intensidad de radiación, por lo que, si ésta depende del radio, también lo hará la constante cinética ($k_i(r)$).

La dependencia radial de la velocidad en una tubería con sección anular se calcula con la ecuación 11 (28), donde Q_0 es el caudal, y ξ es el cociente entre el radio de la tubería interna (R_1) y el radio de la tubería externa (R_2).

$$v(r) = \frac{2 \cdot Q_0}{\pi \cdot R_2^2} \cdot \frac{\left(1 - (r/R_2)^2 + \ln(r/R_2) \cdot \frac{(1-\xi)}{\ln(1/\xi)}\right)}{(1-\xi^2) \cdot \left(1 + \xi^2 - \frac{1-\xi^2}{\ln(1/\xi)}\right)} ; \quad \xi = \frac{R_1}{R_2} \quad [11]$$

Por otro lado, la intensidad de radiación disminuye al aumentar la distancia respecto a la fuente de iluminación, fenómeno que se ha modelado asumiendo la ley de Beer-Lambert (ecuación 12), al igual que se sugiere en estudios previos (10,25). Además, como también indican otros autores (15,29), se asume que el TiO_2 es la especie que contribuye principalmente a la disminución de la intensidad, considerando además que el resto de especies estarán en concentraciones mucho menores en el momento en el que se aplique el tratamiento.

$$I(r) = I_0 \cdot \exp(-\varepsilon \cdot [TiO_2] \cdot (r - R_1)) \quad [12]$$

Así, esta ecuación permite calcular la dependencia radial de la intensidad de radiación para un reactor anular, siendo I_0 la intensidad de la lámpara utilizada y ε el coeficiente de extinción aparente de una suspensión de TiO_2 . A partir de esta ecuación, la dependencia de la constante de inactivación con respecto de la concentración de TiO_2 y del radio anular, viene dada por la ecuación:

$$k_I(r) = \frac{\eta_G \cdot k_{max} \cdot [TiO_2]}{K_{TiO_2} + [TiO_2]} \cdot I(r) = \frac{\eta_G \cdot k_{max} \cdot I_0 \cdot [TiO_2]}{K_{TiO_2} + [TiO_2]} \cdot \exp(-\varepsilon \cdot [TiO_2] \cdot (r - R_1)) \quad [13]$$

La dependencia radial de la velocidad y de la intensidad de radiación se muestran gráficamente el anexo D. Por otro lado, resolviendo la ecuación 10, asumiendo que a $z=0$; $N=N_0$, se deduce la expresión que permite obtener la evolución de la concentración de bacterias a lo largo del foto-reactor. Definiendo la conversión del proceso de inactivación (X_C) como la fracción de bacterias que se han eliminado para una longitud dada de reactor, se obtiene la ecuación 14, en la que se ha definido una constante efectiva de inactivación (k_{eff}) según la ecuación 15:

$$X_C(r, z) = \left(1 - \frac{N}{N_0}\right) = 1 - \left(\frac{N_R}{N_0}\right)^{1 - \exp(-k_{eff} \cdot z)} \quad [14]$$

$$k_{eff}(r) = \frac{k_I(r)}{v(r)} = \frac{\eta_G \cdot k_{max} \cdot [TiO_2]}{K_{TiO_2} + [TiO_2]} \cdot \frac{I(r)}{v(r)} \quad [15]$$

Así, dado que esta constante efectiva de inactivación varía solamente con el radio, (su valor no cambia a lo largo del reactor), se define una constante efectiva promedio para todo el reactor, dada por la ecuación 16. Además, esta constante tiene unidades de $Longitud^{-1}$, por lo que su inversa puede definirse como una longitud característica del reactor ($z_{eff,m}$).

$$k_{eff,m} = \frac{1}{z_{eff,m}} = \frac{\int_{R_1}^{R_2} k_{eff}(r) \cdot dr}{R_2 - R_1} = \left(\frac{\eta_G \cdot k_{max} \cdot [TiO_2]}{K_{TiO_2} + [TiO_2]}\right) \cdot \frac{\int_{R_1}^{R_2} \frac{I(r)}{v(r)} \cdot dr}{R_2 - R_1} \quad [16]$$

Así, la conversión celular promedio a lo largo del reactor ($X_{C,m}$) viene dada por la ecuación 17:

$$X_{C,m}(z) = 1 - \left(\frac{N_R}{N_0} \right)^{1 - \exp(-k_{eff,m} \cdot z)} = 1 - \left(\frac{N_R}{N_0} \right)^{1 - \exp(-z/z_{eff,m})} \quad [17]$$

Por otro lado, la dimensión intrínseca (i.e. la longitud) del reactor puede expresarse de forma adimensional como el número de Damkhöler (Da) dado por la ecuación 18, en la que se compara la longitud necesaria de reactor para alcanzar una conversión dada, con respecto a la longitud característica del mismo.

$$Da = k_{eff,m} \cdot z = \frac{z}{z_{eff,m}} = -\ln \left(1 - \frac{\ln(1 - X_{C,m})}{\ln(N_R/N_0)} \right) \quad [18]$$

De este modo, si se representa la evolución de la conversión celular promedio ($X_{C,m}$) en función del número de Damkhöler para distintos valores de actividad residual a_R , (figura 9), se observa que el valor de la conversión aumenta con el Da hasta un valor máximo, $X_{C,max}$, que viene dado por la ecuación 19.

$$X_{C,max} = 1 - \frac{N_R}{N_0} = 1 - a_R \quad [19]$$

Este resultado indica que si la actividad residual es apreciable, no se pueden alcanzar conversiones del 100% a la salida del reactor.

Otro parámetro relevante para el diseño, sobre todo desde el punto de vista económico, es la potencia consumida por la lámpara (W) para alcanzar una conversión celular dada. Esta potencia se calcula mediante la ecuación 20, como el producto de la intensidad de la lámpara, I_0 , por el área de la misma, asumiendo que la lámpara tiene la misma longitud que el reactor, en el cual ocupa el espacio anular interno:

$$W(X_{C,m}) = 2\pi \cdot R_1 \cdot I_0 \cdot z(X_{C,m}) = -\frac{2\pi \cdot R_1 \cdot I_0}{k_{eff,m}} \cdot \ln \left(1 - \frac{\ln(1 - X_{C,m})}{\ln(N_R/N_0)} \right) \quad [20]$$

6.2.2 Diseño y optimización del foto-reactor a escala de planta piloto

El modelo desarrollado se ha aplicado como ejemplo relevante, al diseño y optimización de un foto-reactor a escala de planta piloto para la eliminación de *Enterococcus sp.*, pues es esta bacteria para la que se ha obtenido el mejor ajuste del modelo de Gompertz a los datos experimentales.

Ya que la mayoría de los valores de concentración bacteriana en las muestras de agua de EDAR analizadas se encuentran entre 10^4 y 10^6 UFC/100ml (anexo A), lo que corresponde a valores de entre 10^2 - 10^4 bacterias/ml, para diseñar el reactor en el más desfavorable de los escenarios, se tomó una concentración inicial de bacterias (N_0) de 10^4 bacterias/ml. El número final de bacterias

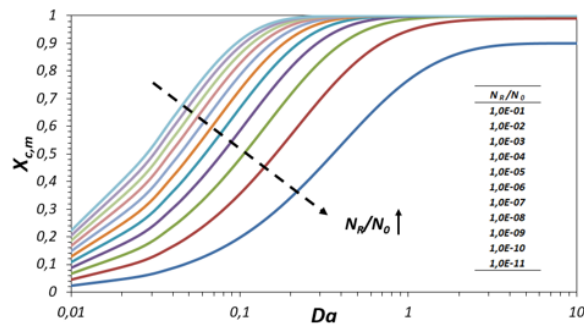


Figura 9: Evolución de la conversión del foto-reactor en función de la dimensión intrínseca (Da), para distintos valores de actividad residual

permitido por la legislación depende del uso posterior del agua reutilizada. Por ejemplo, se permite un máximo de 10^2 bacterias/ml para “su uso para procesos y limpieza en la industria (salvo en la alimentaria) o para estanques o masas de agua ornamentales con prohibición del acceso del público al agua” (3). Así, tomando esta situación ejemplo y como concentración inicial 10^4 células/ml, el valor deseado para la conversión celular media ($X_{c,m}$), definida en la ecuación 17, sería de 0,99. En principio, hay que comprobar si se puede alcanzar esta conversión: puesto que se conoce el valor de la actividad residual para *Enterococcus sp.* ($a_R = 1,83 \cdot 10^{-6}$), la conversión máxima alcanzable calculada con la ecuación 19 sería de 0,99999817, por lo que el objetivo es factible.

Por otro lado, se debe fijar un caudal de agua, y a escala de planta piloto, los valores de caudales diarios (Q_0) varían según el tipo de planta, desde $5 \text{ m}^3/\text{día}$ a mayores valores como $24 \text{ m}^3/\text{día}$ (30,31). A modo de ejemplo, se tomó la cifra de $24 \text{ m}^3/\text{día}$, lo que corresponde a $1 \text{ m}^3/\text{h}$, pero en el anexo E se incluye una tabla con los parámetros de diseño del sistema para otros caudales.

Por otro lado, para que la longitud del reactor sea la menor posible, la intensidad de la lámpara (I_0) se fijó en 750 W/m^2 , valor máximo utilizado en los conjuntos de ensayos A-D. En cuanto a la relación entre la distancia anular del reactor y la concentración de TiO_2 es evidente que, si la concentración de éste es elevada y la distancia entre la lámpara interna y el tubo externo también lo es, la radiación no podrá alcanzar fácilmente las zonas más alejadas; debido a la dependencia de la intensidad de radiación según la ley de Lambert-Beer (ecuación 12). Como coeficiente de extinción aparente para una suspensión de TiO_2 se tomó el valor de $72 \text{ l/g} \cdot \text{m}$, estimado por otros autores (10).

Para el diseño y optimización del sistema, se deben determinar los valores de la distancia anular ($R_2 - R_1$) y de $[\text{TiO}_2]$ que minimicen la longitud del reactor y la potencia consumida por la lámpara (menor gasto económico). Estos valores óptimos serán los mismos para ambas funciones objetivo (longitud y potencia). Por otro lado, se tomó $0,03 \text{ m}$ como valor razonable del radio del tubo interior donde se encuentra la lámpara (R_1), similar al de foto-reactores empleados en otros estudios (26).

Para comprobar la existencia, o no, de un valor de R_2 que minimice ambas funciones objetivo, se calculó la longitud y la potencia para distintos valores de R_2 , teniendo en cuenta que la distancia anular para los reactores fotocatalíticos suele ser de varios milímetros (10-20 mm), para concentraciones de TiO_2 de 1-2 g/L, y de hasta varios centímetros (5-10 cm), para concentraciones de TiO_2 del orden centenares de mg/L (21,25).

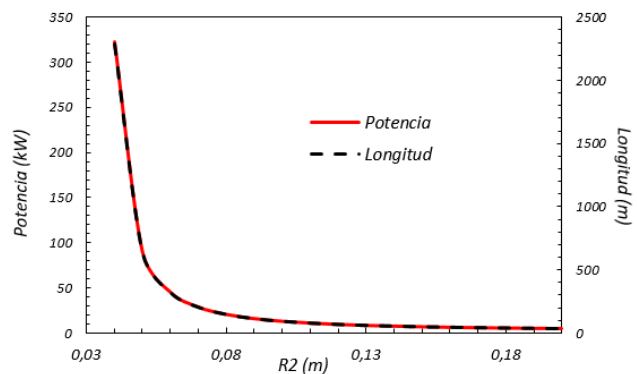


Figura 10: Evolución de la longitud del foto-reactor y de la potencia de la lámpara en función de R_2 para $[\text{TiO}_2] = 0,189 \text{ g/l}$

En los valores de la figura 10, se ha asumido $[\text{TiO}_2] = 0,189 \text{ g/L}$, el que posteriormente se escogió como valor óptimo. Como se observa en dicha figura, la longitud y la potencia disminuyen asintóticamente con R_2 . Esto se debe a que, para una conversión celular dada ($X_{c,m}$), se necesita un volumen de reactor dado y evidentemente, si el radio es mayor, la longitud disminuye. Sin embargo, al aumentar R_2 , para una concentración de TiO_2 dada, la intensidad de radiación que alcanza esa mayor distancia será menor y por tanto la eficiencia de la reacción disminuye. Por otro lado, para

decidir un valor de R_2 ha de tenerse en cuenta que éste determina la velocidad media de circulación del fluido (v), calculada como el cociente entre el caudal (Q_0) y la sección del espacio anular. La velocidad de circulación debe ser lo suficientemente elevada para que no se produzca sedimentación de las partículas de TiO_2 y/o de las bacterias, y para que se favorezca el contacto entre ambas, pero a su vez, debe tener un valor tal que el flujo del agua sea laminar y no turbulento, cumpliéndose así el modelo asumido.

La velocidad de sedimentación de una partícula (v_{sed}) depende de su diámetro (d), de la diferencia de densidad entre el fluido y la partícula ($\Delta\rho$), de la fuerza de la gravedad (g) y de la viscosidad del fluido (μ), según la ley de Stokes:

$$v_{sed} = \frac{d^2 \cdot \Delta\rho \cdot g}{18 \cdot \mu} \quad [21]$$

El diámetro de las partículas de TiO_2 FN2 es de 20-30 nm, la densidad es de 4,2 g/ml (32) y para la viscosidad y densidad del agua se tomaron los valores de 0,001 kg/m*s y 1.000 kg/m³, respectivamente. Sin embargo, las partículas de TiO_2 pueden formar agregados de hasta 500 nm (9), por lo que tomando esta situación como la más desfavorable y sustituyendo en la ecuación 21, se obtiene una velocidad de sedimentación de $4,43 \cdot 10^{-7}$ m/s. En cuanto a las bacterias, la velocidad de sedimentación en agua, descrita en la bibliografía es de $1,54 \cdot 10^{-6}$ m/s (33).

En consecuencia, para evitar problemas de sedimentación, se utilizó como criterio que la velocidad media del fluido fuese como mínimo 5.000 veces mayor que la velocidad de sedimentación de las bacterias ($v_{sed,bact}$), la mayor de las dos velocidades de sedimentación. Este factor de seguridad se ha escogido como un valor razonable (ver anexo F) para asegurar la menor sedimentación posible.

Por otro lado, el régimen de circulación está determinado por el número de Reynolds (Re), que, para el caso del espacio anular entre dos tubos concéntricos, viene dado por la ecuación 22:

$$Re = \frac{2 \cdot (R_2 - R_1) \cdot v \cdot \rho}{\mu} = 2 \cdot 10^6 \cdot (R_2 - R_1) \cdot v \quad [22]$$

En esta expresión se asume que la densidad y viscosidad del agua son 1.000 kg/m³ y 0,001 kg/m*s, respectivamente. Para flujo interno, si Re es menor de 2.100, el flujo es laminar y si es mayor de 10.000, el flujo es turbulento. El régimen de transición está comprendido entre los anteriores límites. En consecuencia, para los posibles valores de R_2 representados en la figura 10, se elegirán aquellos que, para un caudal de 1 m³/h, aseguren una velocidad de, al menos 5.000 veces la velocidad de sedimentación de las bacterias y que correspondan a un Re de 2.100 como máximo.

Como se observa en la tabla 6, el intervalo de valores de R_2 en el que se cumplen las restricciones es el comprendido entre 6 cm y 11 cm, y puesto que los menores valores de longitud y de potencia se alcanzan cuanto mayor sea R_2 (figura 10), se tomó un valor de R_2 de 11,12 cm; que es el que hace que el ratio $v/v_{sed,bact}$ sea justamente 5.000, con Re de 1.251.

Por otro lado, para identificar los valores de $[TiO_2]$ que minimicen la longitud del foto-reactor y la

Tabla 6: Valores de la velocidad del agua en función del radio externo del foto-reactor.

R_2 (m)	v (m/s)	$v/v_{sed,bact}$	Re
0,04	0,1263	82022	2526
0,05	0,0552	35885	2210
0,06	0,0327	21265	1965
0,07	0,0221	14354	1768
0,08	0,0161	10439	1608
0,09	0,0123	7974	1474
0,1	0,0097	6309	1360

potencia de la lámpara, ambas funciones se representaron frente a la concentración de TiO_2 , fijando R_2 en 0,111 metros y el resto de valores constantes.

0,11	0,0079	5126	1263
0,12	0,0065	4253	1179
0,13	0,0055	3588	1105
0,14	0,0047	3070	1040
0,15	0,0041	2658	982

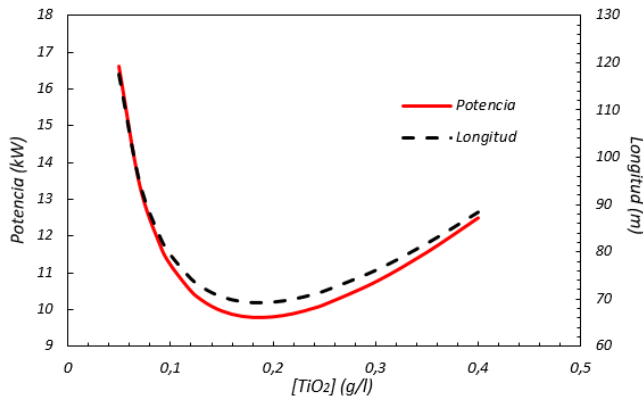


Figura 11: Evolución de la potencia de la lámpara y la longitud del foto-reactor en función de la $[TiO_2]$ para $R_2=0,111$ m.

En la Figura 11, se observa la existencia de un valor de concentración de TiO_2 que minimiza la longitud del reactor y, por tanto, la potencia de la lámpara, el cual es consecuencia de los fenómenos físicos incluidos en las ecs. 12 y 15. Para estas condiciones, dicho valor fue calculado con la herramienta Solver de Excel®, obteniendo una concentración de TiO_2 óptima de 0,189 g/L. Además, en el anexo H se incluye un método analítico para calcular la concentración de TiO_2 óptima en función de R_2 .

Así, para $[TiO_2]=0,189$ g/L, la longitud del reactor calculada es de 71,6 metros y el consumo energético por parte de la lámpara, de 10,122 kW. Dada esta elevada longitud, se ha optado por un diseño en forma de tubos plegados, similar al reflejado en la figura 8, y al propuesto en otros estudios de desinfección fotocatalítica (12). Además, a partir del caudal de agua a procesar (1 m³/h), se calcula el caudal másico de TiO_2 necesario, que es igual al producto del caudal volumétrico (Q_0) por la concentración de TiO_2 necesaria, lo que implica 0,189 kg de TiO_2 /h.

6.2.3. Estimación del consumo energético y costes de operación del sistema

En el tratamiento de desinfección propuesto en este TFG, las principales partidas de costes son: por una parte, la asociada al consumo energético, tanto de la lámpara UV como de impulsión del agua, y por otra, la correspondiente al consumo de foto-catalizador.

En cuanto al consumo energético total, además del correspondiente a la potencia de la lámpara calculada en el anterior apartado (10,122 kW), ha de contabilizarse también el coste debido a la impulsión del caudal del agua a procesar. Esta impulsión requiere instalación de dos bombas, la primera de las cuales se localiza a la entrada del reactor para vencer las pérdidas de carga dentro del mismo y la segunda a la entrada del equipo de microfiltración, necesario para la separación de las partículas de TiO_2 en la corriente de salida del foto-reactor.

La potencia requerida por la bomba de impulsión al reactor, viene dada por la ecuación 23, donde Q_0 es el caudal (m³/s), g es la gravedad (m/s²), ρ la densidad del agua (kg/m³) y h_f es la pérdida de carga (m).

$$W_{Bomba} = Q_0 \cdot g \cdot \rho \cdot h_f \quad [23]$$

La pérdida de carga total es la suma de la pérdida de carga de cada tubo del reactor ($h_{f,tubo}$), véase Figura 8, y la pérdida de carga de los codos que los conectan ($h_{f,codo}$), por lo que se obtiene:

$$h_f = 10 \cdot h_{f_{\text{tubo}}} + 18 \cdot h_{f_{\text{codo}}} = \frac{10 \cdot 16 \cdot z \cdot v^2}{\text{Re} \cdot (R_2 - R_1) \cdot g} + 18 \cdot a \cdot \frac{v^2}{2g} = \left(\frac{160 \cdot z \cdot v^2}{\text{Re} \cdot (R_2 - R_1)} + 9 \cdot a \right) \cdot \frac{v^2}{g} \quad [24]$$

En esta ecuación, el parámetro a es una constante que depende del tipo de accesorio de la tubería y que vale 0,9 para un codo corto de 90°. Para una longitud de reactor de 71,6 metros, calculada en el apartado anterior, se ha decidido instalar 10 tubos de 7,16 metros cada uno, lo que implicaría el uso de 18 codos de 90°. Por tanto, a partir de estas ecuaciones se obtiene que la potencia necesaria para la impulsión es de 0,003 W, que es despreciable en comparación con la potencia de la lámpara UV.

Por otro lado, el cálculo de la potencia de la bomba para la impulsión del agua por la membrana de microfiltración depende del caudal, la concentración de TiO₂ a la entrada y de la resistencia intrínseca de la membrana (27), y habitualmente su estimación se realiza mediante ensayos experimentales específicos para cada membrana. En cualquier caso, también se asume que su valor es bajo en comparación con el consumo energético de la lámpara UV.

Dado que el precio actual de referencia de la electricidad es de 0,11 €/kW*h, y asumiendo un funcionamiento de la planta de 24 h/día y 30 días/mes, el coste mensual debido a la lámpara UV, que es el mayoritario, es de 801,7 €/mes. Por otra parte, y asumiendo un porcentaje del 99% de recuperación del TiO₂ en la etapa de microfiltración, el caudal másico de TiO₂ que es necesario aportar nuevamente al sistema es de 1,361 kg/mes. Considerando un precio de 10 €/kg TiO₂ FN2 (31), el coste debido al consumo de TiO₂ es de 13,61 €/mes. Por tanto, para un caudal de 720 m³/mes, el coste total (excluyendo costes de amortización de las instalaciones y otros gastos generales) aproximado de operación de la planta es de 1,13 €/m³.

En un trabajo anterior (31), en el que se estudió el proceso de fotocátalisis heterogénea para la eliminación de contaminantes orgánicos de aguas, se estimó un coste unitario de 1,75 €/m³, algo superior al valor obtenido en este TFG, aunque la configuración del reactor era diferente. En España, el coste de depuración de aguas residuales se encuentra entre 0,6-0,8 €/m³ (34), por lo que, la implantación de un tratamiento adicional para la regeneración de aguas aumenta este coste. Sin embargo, aun sumando a 1,13 €/m³ el coste de depuración, se obtiene un valor de 1,7-1,9 €/m³, que sigue siendo inferior al coste del agua potable en algunas regiones (de 2,69 €/m³ en Cataluña y 2,61 €/m³ en Murcia) (35). Por tanto, el tratamiento estudiado podría ser una alternativa potencialmente válida para su aplicación en la reutilización de aguas residuales para usos alternativos al de consumo humano. Con todo, la rentabilidad del tratamiento depende del caudal a procesar, disminuyendo para caudales menores (ver anexo E). Además, este trabajo preliminar se debe completar con estudios en planta piloto, para medir de forma más precisa la rentabilidad del proceso.

Por último, otra opción a considerar es la combinación de este tratamiento fotocatalítico con otros adicionales como la cloración, o la adición de H₂O₂. Ello permitiría alcanzar los límites de la legislación, en cuanto a contenido de microorganismos, sin tener que instalar reactores de longitud tan elevada y evitando un elevado consumo energético de la lámpara. Por ejemplo, en el caso de la cloración posterior al foto-tratamiento, la concentración del reactivo a utilizar sería mucho más baja que para una única etapa de cloración, disminuyendo en gran medida la formación de compuestos clorados de carácter tóxico. En el anexo I se recogen los parámetros de diseño del sistema de estudio, para conversiones de 0,9 y 0,95, casos en los que se observa una disminución considerable en los costes de operación del tratamiento.

7. CONCLUSIONES/CONCLUSIONS

- 1) La velocidad de inactivación de *E.coli*, *Enterococcus sp* y *Pseudomonas sp*. en solución salina ultrapura durante el tratamiento con TiO_2/UV puede ajustarse satisfactoriamente a distintos modelos cinéticos, entre los que destacan el de Hom (ec. 2), el de Verhulst (ec. 4), el de Gompertz (ec. 5), y el bifásico (ec. 6). Teniendo en cuenta el número de parámetros y el valor de SRRC, el modelo elegido es el del Gompertz.
- 2) Cada tipo bacteriano presenta diferente susceptibilidad en solución salina ultrapura, siendo *E.coli* la más sensible, seguida por *Enterococcus sp*. y con *Pseudomonas sp*. la más resistente. Sin embargo, en muestras de EDAR todas ellas se inactivan con similar velocidad. En todo caso, la inactivación en agua de EDAR es más lenta que en solución salina ultrapura.
- 3) Para *E.coli* y *Enterococcus sp*., la constante de inactivación del modelo de Gompertz, k_I (ec. 9) aumenta linealmente con la intensidad UV, en el rango 0-750 W/m^2 y aumenta con la $[\text{TiO}_2]$ hasta alcanzar un valor de saturación que depende del tipo de microorganismo.
- 4) El modelo utilizado para el diseño del foto-reactor tubular anular, asume: i) cinética de inactivación según la ecuación de Gompertz, ii) circulación del fluido en régimen laminar, y por tanto, dependencia radial de la velocidad de flujo; y iii) dependencia radial de la intensidad de radiación UV. Este modelo puede adaptarse para cualquier otra ecuación cinética de inactivación.
- 5) El modelo desarrollado para el foto-reactor puede aplicarse fácilmente para optimizar los valores de diseño para cualquier caudal de operación, conversión celular, intensidad de radiación o parámetros cinéticos de la bacteria a inactivar.
- 6) Se ha obtenido un valor de concentración de TiO_2 que minimiza la longitud del reactor y la potencia de la lámpara, y que depende del valor del radio del tubo externo. De hecho, para un caudal de 24 $\text{m}^3/\text{día}$, y conversión celular media de 0,99; los valores en el óptimo de diseño para la inactivación de *Enterococcus sp*. son: Longitud del reactor: 71,6 m; Potencia consumida por la lámpara: 10,122 kW; $[\text{TiO}_2]$: 0,189 g/L; y coste unitario del tratamiento: 1,13 €/m³.
- 7) El diseño propuesto parece factible económicamente, siendo el consumo energético por parte de la lámpara UV la partida más importante de los costes de operación.

CONCLUSIONS

- 1) Inactivation rate of *E.coli*, *Enterococcus sp*. and *Pseudomonas sp*. in an ultrapure saline solution by photocatalysis TiO_2/UV can be satisfactorily fitted to different kinetic models such as Hom model (eq.2), Verhulst model (eq.4), Gompertz model (eq.5) or bifasic model (eq.6). Taking into account the number of parameters and the value of SRRC, the chosen model was Gompertz model.
- 2) In an ultrapure saline solution, the susceptibility of each bacteria is different, being *E.coli* the most susceptible, followed by *Enterococcus sp*. and with *Pseudomonas sp*. the most resistant. However, in EDAR different samples, the inactivation rate is similar for all bacteria. In any case, inactivation kinetics in real EDAR samples is slower than in saline solutions.
- 3) For *E.coli* and *Enterococcus sp*., inactivation kinetic constant of Gompertz model, k_I (eq. 9) increases linearly with UV intensity in the range 0-750 W/m^2 and also increases with $[\text{TiO}_2]$ until reaching a saturation value that depends on the type of microorganism.
- 4) The design equation for the annular tubular photo-reactor supposes: i) inactivation kinetics according to Gompertz equation, ii) operating in laminar flow, therefore radial dependency of flow velocity and iii) radial dependency of UV radiation intensity. This equation can be modified depending on the inactivation kinetic model selected.

- 5) The photo-reactor model can be easily applied to optimize the design parameters for any flow rate value, cellular conversion, UV intensity or kinetic parameters of the bacteria.
- 6) There is a value for $[\text{TiO}_2]$ that minimizes the reactor length and lamp power, and that depends on the value of the external tube radius. Actually, for a flow rate of $24 \text{ m}^3/\text{day}$, and a cellular conversion of 0,99; the optimum design values for *Enterococcus sp.* inactivation are: reactor length: 71,6 m; lamp power: 10,122 kW; $[\text{TiO}_2]=0,189 \text{ g/l}$; treatment unitary cost: $1,13 \text{ €/m}^3$.
- 7) The suggested design seems to be economically feasible, being the lamp power consumption the one that contributes the most to operational costs.

8. BIBLIOGRAFÍA

1. Valero Lázaro P, Mosteo R (dir), Ormad P (dir). Regeneración de aguas de salida de depuradora mediante procesos convencionales y avanzados de oxidación. [Tesis doctoral]. [Zaragoza]: Universidad de Zaragoza; 2017.
2. Lanao M, Ormad MP, Mosteo R, Ovelleiro JL. Inactivation of *Enterococcus sp.* by photolysis and TiO_2 photocatalysis with H_2O_2 in natural water. *Sol Energy*. 2012;86(1):619–625.
3. Real Decreto 1620/2007, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas. BOE n^o 294 de 8 de diciembre de 2007.
4. Directiva 91/271/CEE, de 21 de mayo de 1991, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas. DOCE n^o 135 de 30 de mayo de 1991.
5. Rodríguez-Chueca J, Morales M, Mosteo R, Ormad MP, Ovelleiro JL. Inactivation of *Enterococcus faecalis*, *Pseudomonas aeruginosa* and *Escherichia coli* present in treated urban wastewater by coagulation-flocculation and photo-Fenton processes. *Photochem Photobiol Sci*. 2013;12(5):864–871.
6. Deng Y, Zhao R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Curr Pollut Reports*. 2015;1(3):167–176.
7. Domènech X, Jardim WF, Litter MI. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea; 2001.
8. Ibarz C, Ormad P (dir). Desactivación de enterococos en agua natural mediante fotocátalisis con dióxido de titanio y radiación solar. [Tesis doctoral]. [Zaragoza]: Universidad de Zaragoza; 2008.
9. Dalrymple OK, Stefanakos E, Trotz MA, Goswami DY. A review of the mechanisms and modeling of photocatalytic disinfection. *Appl Catal B Environ*. 2010;98(1–2):27–38.
10. Dalrymple OK, Goswami Y (dir). Mechanistic Modeling of Photocatalytic Water Disinfection. [Tesis doctoral]. [Florida]: University of South Florida; 2017.
11. Benabbou AK, Derriche Z, Felix C, Lejeune P, Guillard C. Photocatalytic inactivation of *Escherichia coli*. Effect of concentration of TiO_2 and microorganism, nature, and intensity of UV irradiation. *Appl Catal B Environ*. 2007;76(3–4):257–263.
12. Cho IH, Moon IY, Chung MH, Lee HK, Zoh KD. Disinfection effects on *E. coli* using TiO_2/UV and solar light system. *Water Sci Technol Water Supply*. 2002;2(1):181–190.
13. Sánchez M, Villalobos N, Gutiérrez E, Caldera Y. Diseño de un equipo de desinfección por radiación ultravioleta para el tratamiento de aguas residuales con fines de reutilización. *Rev Tecnocientífica URU*. 2013;1(2):11–18.
14. Chong MN, Jin B, Chow CWK, Saint C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Res*. 2010;44(10):2997–3027.
15. Verhulst P.F. Notice sur la loi que la population poursuit dans son accroissement. *Correspondance mathématique et physique*. 1838;10:113-121.
16. Gompertz B. On the Nature of the Function Expressive of the Law of Human Mortality and on a New Mode of Determining the Value of the Life Contingencies. *Phil.Trans.Royal Soc.Lond*.1825;115:513-583.
17. Li D, Xiong K, Li W, Yang Z, Liu C, Feng X, et al. Comparative study in liquid-phase

- heterogeneous photocatalysis: Model for photoreactor scale-up. *Ind Eng Chem Res.* 2010;49(18):8397–8405.
18. Pruitt KM, Kamau DN. Mathematical models of bacterial growth, inhibition and death under combined stress conditions. *J Ind Microbiol.* 1993;12(3–5):221–231.
 19. Marugán J, van Grieken R, Sordo C, Cruz C. Kinetics of the photocatalytic disinfection of *Escherichia coli* suspensions. *Appl Catal B Environ.* 2008;82(1–2):27–36.
 20. Peng H, Chen Y, Mao L, Zhang X. Significant changes in the photo-reactivity of TiO₂ in the presence of a capped natural dissolved organic matter layer. *Water Res.* 2017;110:233–240.
 21. Blanco Gálvez J, Malato Rodríguez S, Peral J, Sánchez B, Cardona AI. Diseño de reactores para fotocatalisis: Evaluación comparativa de las distintas opciones. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Almería: Departamento de Ingeniería; 2015.
 22. Malato S, Maldonado MI, Fernández-Ibáñez P, Oller I, Polo I, Sánchez-Moreno R. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: The pilot plants of the Plataforma Solar de Almeria. *Mater Sci Semicond Process.* 2016;42:15–23.
 23. Wei C, Lin WY, Zainal Z, Williams NE, Zhu K, Kruzlc AP, et al. Bactericidal Activity of TiO₂ Photocatalyst in Aqueous Media: Toward a Solar-Assisted Water Disinfection System. *Environ Sci Technol.* 1994;28(5):934–938.
 24. Rincón AG, Pulgarin C. Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H₂O₂ on *E. coli* K12 photocatalytic inactivation by TiO₂: Implications in solar water disinfection. *Appl Catal B Environ.* 2004;51(4):283–302.
 25. Malato S, Fernández-Ibáñez P, Maldonado MI, Blanco J, Gernjak W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catal Today.* 2009;147(1):1–59.
 26. Autin O, Hart J, Jarvis P, MacAdam J, Parsons SA, Jefferson B. Comparison of UV/TiO₂ and UV/H₂O₂ processes in an annular photoreactor for removal of micropollutants: Influence of water parameters on metaldehyde removal, quantum yields and energy consumption. *Appl Catal B Environ.* 2013;138–139:268–275.
 27. Xi W, Geissen SU. Separation of titanium dioxide from photocatalytically treated water by cross-flow microfiltration. *Water Res.* 2001;35(5):1256–1262.
 28. De Bernardez ER, Cassano AE. A priori design of a continuous annular photochemical reactor: Experimental validation for simple reactions. *J Photochem.* 1985;30(3):285–301.
 29. Li Puma G, Puddu V, Tsang HK, Gora A, Toepfer B. Photocatalytic oxidation of multicomponent mixtures of estrogens (estrone (E1), 17β-estradiol (E2), 17α-ethynylestradiol (EE2) and estriol (E3)) under UVA and UVC radiation: Photon absorption, quantum yields and rate constants independent of photon absorption. *Appl Catal B Environ.* 2010;99(3–4):388–397.
 30. Miranda-García N, Suárez S, Sánchez B, Coronado JM, Malato S, Maldonado MI. Photocatalytic degradation of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plant effluents using immobilized TiO₂ in a solar pilot plant. *Appl Catal B Environ.* 2011;103(3–4):294–301.
 31. Armendáriz Ferrández N, Gómez J (dir). Diseño de un reactor fotocatalítico a escala semi-industrial para la regeneración de aguas residuales de depuradora. [Trabajo Fin de Grado]. [Zaragoza]: Universidad de Zaragoza; 2018.
 32. Escuadra S, Gómez J, Altabás L, Lasheras AM, Bezdicek J, Ormad MP. Aplicación de nanofotocatalisis con TiO₂ como tratamiento final de agua de salida de depuradora. *AguasresidualesInfo.* 2011;1:1-23.
 33. Luis E. Cátedra hidráulica aplicada a la ingeniería sanitaria. [Cátedra]. [Buenos Aires]: Universidad de Buenos Aires; 2005.
 34. Mas Ortega JG, Melgarejo J (dir). Análisis coste/beneficio aplicado a los procesos de depuración y reutilización. [Trabajo Fin de Máster]. [Alicante]: Universidad de Alicante; 2016.
 35. Instituto Nacional de Estadística [Internet]. Estadística sobre el Suministro y Saneamiento del Agua; 2016.[citado el 23 de abril de 2020]. Disponible en: https://ine.es/prensa/essa_2016.pdf.

