



Evaluación de los sistemas Fotocatalíticos con TiO_2 y $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ inmovilizados para el tratamiento de aguas residuales domésticas provenientes del Río Arzobispo (Bogotá)

ALBA JIHAN CHAPARRO PERILLA

Maestría en Ciencias Biológicas. Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Pontificia Universidad Javeriana E-mail: a.j.chaparro@javeriana.edu.co

Aura M. Pedroza R

Departamento de Microbiología. Facultad de Ciencias. Pontificia Universidad Javeriana. E-mail: aura.pedroza@javeriana.edu.co

Juan Carlos Salcedo

Departamento de Física. Facultad de Ciencias. Pontificia Universidad Javeriana. E-mail: salcedo.juan@javeriana.edu.co

Resumen:

El propósito de este documento es presentar la implementación de un sistema fotocatalítico, en el que se emplea TiO_2 y TiO_2 modificado con CeO_2 inmovilizado en soportes, que permite la inactivación de microorganismos y la depuración de contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales domésticas del Río Arzobispo, Bogotá, los ensayos realizados permitieron inmovilizar el fotocatalizador en mallas de acero inoxidable que hacen posible emplear el sistema en un reactor cilíndrico a escala laboratorio en el que se depura el agua residual. La modificación del TiO_2 con CeO_2 evaluada mediante el diseño experimental sugiere un aumento en la inactivación de microorganismos relacionada con la concentración de Ce.

Palabras claves: *Procesos de oxidación avanzada, fotocatalisis, inactivación, mineralización, aguas domésticas residuales.*

Abstract:

The purpose of this document is to present the implementation of a photocatalytic system, in which TiO_2 and TiO_2 used modified CeO_2 immobilized, allowing the inactivation of microorganisms and purification of organic contaminants in domestic wastewater from Arzobispo River. Bogotá, the results allowed immobilizing the photocatalyst in stainless steel mesh which makes possible to use the system in a cylindrical reactor to laboratory scale in which the waste water is purified. The modification of TiO_2 to CeO_2 evaluated by experimental design suggests an increase in the inactivation of microorganisms associated with the concentration of Ce.

Key words: *Advanced oxidation processes, Photocatalysis, Inactivation, Mineralization, Domestic wastewater.*

1. INTRODUCCIÓN

Las aguas residuales domésticas son aquellas que provienen de los sistemas de abastecimiento a residencias, locales comerciales e instituciones que ha sido empleada para fines higiénicos, por lo que

el agua residual contiene sólidos suspendidos, químicos y microorganismos de contaminación fecal [1]. Estas aguas constituyen uno de los factores ambientales que más impacto genera sobre la calidad del agua, el suelo y la salud, de ahí que su tratamiento deba ser apropiado y eficiente [2].

Generalmente estas aguas son tratadas bajo diferentes técnicas dependiendo de la finalidad, por lo cual se pueden establecer tratamientos primarios para remover sólidos, secundarios para transformar biológicamente la materia orgánica y terciarios con el fin de reducir compuestos y microorganismos. Estos tratamientos han resultado tener alta capacidad para remover la materia orgánica pero presentan problemas para eliminar microorganismos de contaminación fecal, compuestos remanentes, al igual que generan productos de desechos o sustancias que acarrear otros problemas adicionales de contaminación[3].

De ahí el interés por estudiar e implementar tecnologías no convencionales que permitan la depuración del agua contaminada como complemento a las tecnologías existentes, estos métodos no convencionales como lo son los procesos de oxidación avanzada se basan en la generación de especies oxidantes reactivas que pueden producir destrucción de compuestos orgánicos y microorganismos [4], permitiendo la mineralización a dióxido de carbono, agua y compuestos inorgánicos de menor impacto ambiental [5].

En el presente estudio, el agua residual doméstica a tratar proviene del Río Arzobispo el cual hace parte de la hidrografía de Bogotá en el Departamento de Cundinamarca. Entre la circunvalar y la desembocadura del Río Funza [6], para realizar el tratamiento de estas aguas entre los distintos procesos de oxidación avanzada el implementado fue el método fotocatalítico. Los procesos fotocatalíticos emplean un semiconductor como catalizador y al oxígeno como agente oxidante [7], El catalizador más empleado y que es objeto de estudio en esta y numerosas investigaciones es el TiO_2 , por su



actividad fotocatalítica, bajo costo y estabilidad en diferentes valores de pH [8].

En la superficie del semiconductor empleado, la formación de radicales puede oxidar los compuestos orgánicos adsorbidos e inactivar microorganismos de forma muy eficiente [8]. Y aumentar su capacidad al acoplar otro semiconductor como el CeO_2 el cual pueden aumentar considerablemente la eficiencia fotocatalítica mediante el aumento de la separación de la carga y la ampliación del rango de energía de fotoexcitación. El CeO_2 mantiene sus características estructurales originales pero dotando al material resultante con propiedades adicionales. [9] [10]. En el escenario descrito, este proyecto desarrolla una alternativa para inmovilizar el TiO_2 y $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ que se ajuste al tamaño del reactor a escala laboratorio.

Con el fin de promover el alcance de los propósitos planteados para este trabajo se propone: Desarrollar un protocolo para la deposición y fijación del TiO_2 y $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ para la obtención de un fotocatalizador inmovilizado, que presente estabilidad mecánica y apariencia microscópica homogénea. Seleccionar las condiciones de operación del reactor entre las cuales están el flujo de aire, volumen de agua residual a tratar y cantidad de TiO_2 midiendo la cinética de degradación de compuestos orgánicos y la inactivación de microorganismos indicadores de contaminación fecal, empleando las condiciones seleccionadas en el diseño experimental y que favorecen el proceso fotocatalítico, En este documento se presenta los avances correspondientes al trabajo que se adelanta en los aspectos mencionados anteriormente.

2. METODOLOGÍA

2.1. Caracterización del agua residual. El agua residual se recolecta en el río Salitre en la sección correspondiente a la zona de entre ríos en la calle 80 (Bogotá). Los muestreos se realizaron de forma manual, correspondieron a muestras puntuales que se realizaron en horas de la mañana en la cual se presentan las descargas más altas en el río. A cada lote se le realizó una caracterización inicial para determinar, pH, SS, DQO, DBO, COT y recuento de coliformes fecales. Todos los protocolos se realizaron siguiendo las metodologías propuestas por la norma ASTM.

2.3. Preparación de las suspensiones de trabajo TiO_2 y de $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ Las suspensiones de trabajo de TiO_2 y de $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ se prepararon empleando cantidades que permitieron obtener mezclas en agua destilada correspondientes al 25% en peso, las cuales fueron sonicadas durante 30 min antes de ser empleadas sobre los sustratos. Antes de inmovilizar el fotocatalizador el TiO_2 fue impregnado con CeO_2 la impregnación se llevó a cabo empleando $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, donde se pesó la cantidad necesaria para obtener una suspensión que contenía el 25% de TiO_2 con una concentración de Ce al 0,5%, 1% y 2%, estas suspensiones fueron llevadas a sequedad y luego calcinadas a 500°C durante 2 h.

2.2. Selección de los soportes para. En esta etapa se evaluaron polímeros y mallas en acero inoxidable AISI 304. A los polímeros se les realizó un tratamiento con mezclas oxidantes. El seguimiento

de los cambios sobre la superficie de este material, se realizó mediante espectroscopia de infrarrojo, empleando un equipo Shimadzu IR prestige 21. El método de medición fue el de ATR (Reflectancia Total Atenuada). El acero inoxidable empleado como sustrato se limpió mediante un protocolo que permite remover las grasas y la materia orgánica depositada en el material.

Sobre las mallas poliméricas y las mallas de acero inoxidable se depositó el fotocatalizador, el cual fue preparado previamente en suspensión, los soportes fueron analizados midiendo su capacidad para mantener adherido el fotocatalizador durante la reacción.

2.4. Caracterización de los fotocatalizadores. En el presente proyecto, se planteó para el TiO_2 y el TiO_2 modificado con CeO_2 caracterizarlo empleando técnicas como microscopia electrónica de barrido, EDS y difracción de rayos X.

2.5. Selección de los factores que favorecen la actividad fotocatalítica Se planteó un diseño de Plackett Burman con tres puntos centrales para evaluar los factores que influyen durante el tratamiento del agua residual, se evaluaron: V(mL) de agua residual a tratar, flujo de aire, tiempo, N° de anillos que se emplean en el sistema. Las variables que se medirán después de cada proceso son el porcentaje de remoción de COT y DQO, la inactivación de coliformes fecales. Para llevar a cabo esta parte experimental se empleó un reactor tubular de 2.5L. Siguiendo las combinaciones de cada tratamiento. Los resultados fueron tratados con un modelo empírico el cual relaciona las respuestas cuantificadas con los factores evaluados y sus respectivos niveles. Para un diseño de Plackett-Burman el modelo de primer orden es:

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i X_i \quad (1)$$

Donde Y se refiere a la respuesta de inactivación y la remoción de COT, β_0 es el intercepto del modelo y β_i es el coeficiente estimado para cada factor X_i . El análisis de datos se realizara usando el programa *Desing expert 6.0* para análisis de varianza y análisis de regresión. La comparación de medias entre tratamientos se realizara con el programa SAS 9.0.

2.6. Curvas de remoción e inactivación. De acuerdo con las condiciones de operación seleccionadas en el numeral 3.6, se realizaron las curvas cinéticas de remoción, para observar cómo se comporta el sistema en función del tiempo y como avanza la reacción.

3. RESULTADOS Y DICUSIÓN

3.1 Caracterización del agua residual del Río Salitre.

En la Tabla 1 se presentan los promedios de los resultados de la caracterización física, química y microbiológica de las muestras de estudio recolectadas en el río Arzobispo en los últimos meses.

Tabla 1: Caracterización del agua residual extraída del Río Salitre



Parámetros	pH	DBO ₅ (mg/L)	DQO (mg/L)	Oxígeno Disuelto (mg/L)	Conductivi- dad(mg/L)	COT (mg/L)
Lote 1	7,5	61	163	1	0,76	195
Lote 2	7,5	61	163	1	0,76	295
Lote 3	8,6	57	166,5	7	0,91	260

Con respecto al recuento de microorganismos en las muestras analizadas, la cantidad en promedio de microorganismos son 10×10^7 UFC/100mL *E.coli* en los últimos recuentos en los recuentos iniciales las concentraciones estaban en 10^6 UFC/100mL.

Las muestras de agua residual fueron tomadas durante el primer semestre del año en curso y se puede observar que en promedio los lotes de muestras tienen una carga de DQO, DBO₅ y COT baja que se mantiene similar en los muestreos. Con respecto al pH se evidenció un incremento en los últimos muestreos lo que podría relacionarse con un aumento en uso de detergentes, ya que este río recibe las descargas domiciliarias de varios barrios durante su recorrido hasta llegar a la desembocadura en el río Bogotá. De igual forma se evidenció un incremento en el recuento de *E. coli* (10^7 - 10^9 UFC/100 mL) si se compara con los recuentos que se habían obtenido durante los años anteriores en el cual estaban en (10^5 - 10^6 UFC/100 mL), lo que podría relacionarse con los cambios en la temporada de lluvias en la ciudad y a que durante estos muestreos la Empresa de Acueducto y Alcantarillado de Bogotá estuvo realizando dragado de los sedimentos del río. Esto podría liberar mayor cantidad de bacterias que estarían atrapadas en los sedimentos generando un incremento en la concentración.

3.2. Selección de los soportes a utilizar.

Según los análisis que se realizaron empleando diferentes soportes poliméricos (las mallas de polipropileno al igual que la fibra de vidrio recubierta con polietileno) empleados en los ensayos no presentaron cambios al tratamiento que se realizaba con el fin de aumentar la hidrofiliidad del material ya que según el análisis de infrarrojo para las mallas poliméricas los espectros obtenidos no muestran cambios significativos después del tratamiento, ni en las zonas donde generalmente se presentan grupos sustituyentes que puedan contener oxígeno. Tan solo se observan bandas correspondientes a las vibraciones C-H de los grupos metilo y metileno que aparecen entre 3000 - 2850cm^{-1} . Estos resultados indican que los tratamientos con mezcla sulfocrómica y NaOH 1M. No genera cambios en la superficie de los polímeros que puedan favorecer la adhesión del TiO₂, por tanto cuando se recurre a sedimentar TiO₂, este se desprende fácilmente y la resistencia a la temperatura es baja observándose agrietamientos y heterogeneidad en el recubrimiento, además no se logra obtener una gran cantidad de TiO₂ depositado como se observa en la figura 1 y 2.

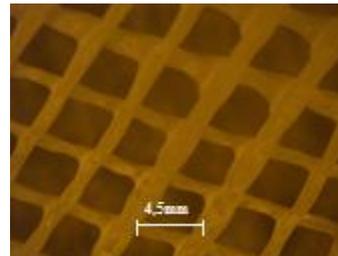


Figura N° 1. Malla de polipropileno recubierta con TiO₂.

Por otro lado las mallas de acero inoxidable ASIS 304 del tipo austenítico no se sometieron al mismo tratamiento (mezclas oxidantes), ya que bajo estas condiciones la capa pasiva del acero no es estable y es oxidada a especies más solubles, dando lugar a un tipo de corrosión generalizada denominada corrosión transpasiva. De esta forma las mallas fueron trabajadas sin realizarles ningún proceso inicial más que la limpieza del material, y los resultados más relevantes que presentaba el material a las pruebas mecánicas realizadas (calcinación, agitación, cantidad de material adherido) resultaron más eficientes que en los polímeros.

De acuerdo con los resultados, el procedimiento para recubrir las mallas permitió obtener una cantidad de TiO₂ en el rango entre $0,0205$ y $0,0219$ g/cm², lo cual es fundamental ya que la cantidad de fotocatalizador obtenida mejora el proceso fotocatalítico, dado que permite aumentar la superficie de reacción del fotocatalizador. Para obtener una adsorción de fotones eficiente, el TiO₂ debe usarse en una concentración entre 0.1 y 5.0 g/L, ya que de esta forma se puede asegurar iluminación total de las partículas y se evita la presencia del efecto pantalla que podría enmascarar las partículas [11].

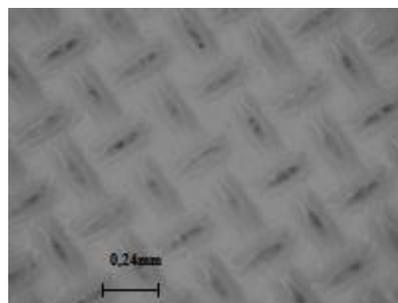


Figura 2. Imagen de la malla de acero inoxidable recubierta con TiO₂ después de la calcinación

3.4. Factores que favorecen la actividad fotocatalítica

Según el análisis de varianza y los coeficientes de regresión para el porcentaje de inactivación de *E. coli*. Se observa que el modelo obtenido tiene un R² de 0.92, lo que demostró buena correlación entre los valores predichos y los observados. Adicionalmente el modelo presenta una precisión adecuada (15.4) y superior a 4.0 para poder analizar los resultados. Una vez verificada la calidad de los modelos se determinó que el factor tiempo, concentración de cerio, y aireación tuvieron un



efecto significativo sobre el porcentaje de inactivación de *E. coli*.

En la comparación de medias entre tratamientos se evidenciaron diferencias altamente significativas entre tratamientos ($p < 0.0001$) (Figura 3). Siendo los tratamientos 1 y 4, en los que se obtuvo la mayor inactivación. Para las curvas de inactivación se utilizaron las condiciones de operación obtenidas para el tratamiento 1 que corresponden a: 3 anillos de TiO_2 , 1% de $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ 1400 mL de agua residual, 3 scfm de aire y 120 minutos de tratamientos, bajo estas condiciones la inactivación fue del 80%.

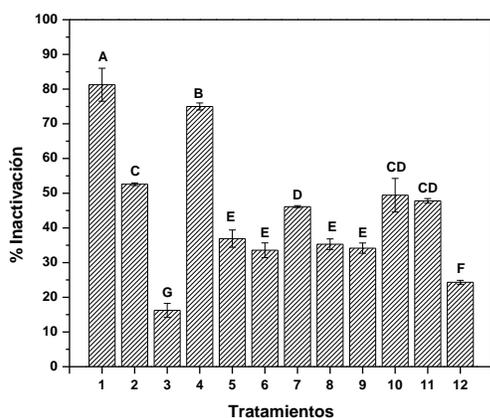


Figura 3. Tratamientos evaluados en el diseño de Plackett-Burman

Como se presenta en la siguiente figura, la inclusión de óxido de cerio incrementa la actividad fotocatalítica del TiO_2 favoreciendo la inactivación progresiva de *E. coli*, obteniéndose una disminución superior al 80% a los 90 minutos para las concentraciones de 0.5 y 1%. Porcentajes superiores a los obtenidos con luz ultravioleta, donde la inactivación no superó el 80% después de 8 horas de proceso. Estos valores de inactivación están asociados con la superficie del óxido de cerio (CeO), la cual puede “actuar como especie fotoactiva”, que a su vez puede evitar la recombinación de pares e^-/h^+ adicionalmente estos iones de Ce tienen la posibilidad de potencializar la reducción del O_2 para favorecer la mayor formación de especies oxidantes.

CONCLUSIÓN

A través del trabajo desarrollado se observó que el soporte seleccionado el acero inoxidable, es un material con características mecánicas, de composición y conformación adecuadas, que permite inmovilizar TiO_2 y el $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ de una forma estable, el fotocatalizador inmovilizado funciona de forma eficiente para ser empleado en las condiciones del reactor fotocatalítico, los análisis estadísticos realizados permiten concluir que los factores más importantes y que tienen un efecto marcado sobre la inactivación y la eficiencia del tratamiento está relacionada directamente con el tiempo, la cantidad de $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$, el volumen de agua residual, y la cantidad de aire presente en el sistema, al igual que la comparación entre medias de tratamiento permite concluir que el

tratamiento 1 fue el más significativo con respecto al resto de tratamientos.

REFERENCIAS

- [1] Ronald A. Bailey, Herbert M. Clark, James P. Ferris, Sonja Krause and Robert L. Strong. Water systems and water treatment. Chemistry of the Environment (Second Edition), 2002, Pages 415-442.
- [2] POMCA; Plan de ordenamiento y manejo de la cuenca del Río Salitre en el perímetro urbano del distrito capital.
- [3] Kassab G. G. Halalsheh M Klapwijk A. Fayyad M. Van Lier J.B. 2010. “Sequential anaerobic-aerobic treatment for domestic wastewater – A review”. Bioresource Technology. 101. 3299–3310.
- [4] S. Pigeot-Rémy, F. Simonet, D. Atlan, J.C. Lazzaroni, C. Guillard, Bactericidal efficiency and mode of action: A comparative study of photochemistry and photocatalysis water research 2012; 46: 3208- 3218
- [5] Angela Guiovana Rincón, Cesar Pulgarin. Field solar *E. coli* inactivation in the absence and presence of TiO_2 : is UV solar dose an appropriate parameter for standardization of water solar disinfection. Solar Energy 2004, 77. 635–648.
- [6] Ministerio del Medio Ambiente. 2002. Proyecto de tratamiento de aguas residuales doméstica municipales. Guía práctica de formulación para ser presentados al fondo nacional de regalías. P 1-72.
- [7] Matsunaga, T., Okochi, M., 1999. TiO_2 -mediated photochemical disinfection of *Escherichia coli* using optical fibers. Environ.Sci. Technol. 29, 501–505.
- [8] Yimei Zhang, Guo He Huang, Li H. “A multi-echelon supply chain model for municipal solid waste management system” Original Research Article Waste Management, Volume 34, Issue 2, February 2014, Pages 553-561
- [9] Yangang W., Bo L., Chengli Z., Lifeng C., Shifei K., Xi L., Lihui Z., Ordered mesoporous $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ composites: Highly efficient photocatalysts for the reduction of CO_2 with H_2O under simulated solar irradiation. Applied Catalysis B: Environmental 130–131 (2013) 277–284.
- [10] Contreras G., Lorena G., Synergic effect of the $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ nanoconjugate system on the band-gap for visible light photocatalysis. Materials Science and Engineering: B, 183, Issue null, 78-85.
- [11] Kühn KP, Chaberny IF, Massholder K, Stickler M, Benz VW, Sonntag H-G. 2000. Disinfection of surfaces by photocatalytic oxidation with titanium dioxide and UVA light. Chemosphere. 53(1):71-7.



Pontificia Universidad Javeriana
Departamento de Química
Grupo de Fitoquímica
Seminario de Énfasis