



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Máster

Aplicación de procesos electroquímicos en
tratamientos terciarios de aguas de salida de
depuradora para la eliminación de contaminantes
emergentes y microbiológicos

Application of electrochemical processes as a
tertiary treatment of treated wastewater for
removing emerging and microbiological
pollutants

Autora

Amparo Ungría Castillo

Directora y Ponente

Silvia Escuadra Delso

M^aPeña Ormad Melero

Máster Universitario en Ingeniería Química

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

Diciembre 2018

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría agradecer a todas aquellas personas que han compartido conmigo algún que otro momento de este TFM,

A Silvia, por guiarme siempre que lo necesito, por no decirme nunca que no. Por ser más que mi directora de TFG y TFM, por haber hecho de esto una gran amistad.

A Peña, por volver a confiar en mi trabajo, por su disposición, tiempo e indicaciones.

A Andrea, Dayana y María, por formar parte de esa gran amistad de desahogos y consejos. Que lo que ha unido el laboratorio, no lo separen los olores!

A mi familia, por apoyarme y animarme en cada momento de flaqueza.

A mis amigxs, en especial a Cris, que sigue y sigue con el paso de los años. Sin vosotros no habría tenido esas distracciones tan necesarias.



DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe acompañar al Trabajo Fin de Grado (TFG)/Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación).

D./D^a. AMPARO UNGRÍA CASTILLO

con nº de DNI 17771499C en aplicación de lo dispuesto en el art. 14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster) MÁSTER EN INGENIERÍA QUÍMICA, (Título del Trabajo)

Aplicación de procesos electroquímicos en tratamientos terciarios de aguas de salida de depuradora para la eliminación de contaminantes emergentes y microbiológicos

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, 23 de noviembre de 2018

Fdo: AMPARO UNGRÍA CASTILLO

Aplicación de procesos electroquímicos en tratamientos terciarios de aguas de salida de depuradora para la eliminación de contaminantes emergentes y microbiológicos

RESUMEN

La normativa vigente (Directiva 91/271/CEE, 1991) establece que las aguas residuales urbanas deben cumplir unas especificaciones en una serie de parámetros para poder verterse a los cauces receptores. Sin embargo, entre ellos solo se incluyen límites de vertido para la demanda biológica de oxígeno (DBO₅, 25 mg/l O₂), la demanda química de oxígeno (DQO, 125 mg/l O₂) y los sólidos en suspensión totales (SST, 35 mg/l). Además, en zonas eutróficas o con tendencia a serlo se controlan también: fósforo total (P<2 mg/l) y nitrógeno total (N<15 mg/l). Sin embargo, no se establecen límites para microorganismos patógenos y/o potencialmente patógenos y para contaminantes persistentes y emergentes. Con el fin de lograr dichos requisitos establecidos en la Directiva (91/271/CEE), las aguas residuales urbanas deben someterse a un tratamiento de depuración en Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR) antes de ser devueltas a las aguas receptoras.

El objetivo de este proyecto es investigar sobre la aplicación de un proceso electroquímico (con electrodos de Ti-RuO₂) para la regeneración de dichas aguas y en concreto en la eliminación de cafeína, contaminante emergente persistente, habitualmente presente en los efluentes y que se utiliza en este caso como compuesto modelo indicador de otros emergentes, asimismo de bacterias de origen fecal como: *Escherichia coli*, *Enterococcus sp.*, *Pseudomonas aeruginosa*, Coliformes totales y *Staphylococcus Aureus*.

Son objetivos secundarios la puesta en marcha de la metodología utilizada necesaria para llevar a cabo el control de los agentes involucrados, el estudio de la aplicación del proceso electroquímico para la generación de cloro activo y su combinación con su proceso fotocatalítico, el análisis estadístico de variables (volumen de muestra, distancia entre electrodos, intensidad aplicada, concentración de electrolito y tiempo de tratamiento), el estudio de la aplicación del proceso electroquímico en tratamientos terciarios de aguas de salida de depuradora, el dimensionamiento de una planta de tratamiento a escala piloto y el cálculo de costes.

De los resultados de la aplicación de procesos electroquímicos se concluye que tienen en general gran capacidad para generar especies activas del cloro que repercuten en la desinfección y eliminación de contaminantes orgánicos persistentes de aguas de salida de depuradora. Las variables más influyentes los procesos electroquímicos son la concentración inicial de cloruros y la separación entre los electrodos. Las variables menos influyentes en estos procesos son la intensidad y el volumen de muestra a tratar. Los resultados obtenidos en procesos combinados de electrólisis y fotocátalisis permiten el diseño de una planta para la regeneración de aguas a escala piloto.

Como conclusión final, la aplicación de procesos combinados de fotocátalisis y electrólisis permite la desinfección de aguas y la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en efluentes de salida de depuradora.

ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
2.	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	3
2.1.	Contaminantes emergentes y microbiológicos en aguas de salida de depuradora 3	
2.2.	Tratamientos terciarios de regeneración de aguas de salida de depuradora	6
2.2.1.	Procesos convencionales y sus limitaciones	6
2.2.2.	Procesos electroquímicos.....	6
2.2.3.	Procesos fotocatalíticos	11
3.	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y TRATAMIENTO DE DATOS.....	14
3.1.	Metodología analítica.....	14
3.1.1.	Determinación de parámetros microbiológicos.....	14
3.1.2.	Determinación de la concentración de cafeína	16
3.1.3.	Determinación de la concentración de especies activas de cloro	17
3.1.4.	Determinación de la concentración de cloruros.....	18
3.2.	Muestras.....	19
3.2.1.	Solución salina.....	19
3.2.2.	Agua de salida de EDAR.....	19
3.2.3.	Agua de salida de EDAR fortificada con bacterias y/o cafeína.....	19
3.3.	Aplicación de procesos electroquímicos	20
3.3.1.	Materiales e instrumentación	20
3.3.2.	Procedimiento experimental.....	21
3.4.	Aplicación de procesos fotocatalíticos.....	22
3.4.1.	Materiales e instrumentación	22
3.4.2.	Procedimiento experimental.....	23
3.5.	Aplicación de procesos combinados	24
3.6.	Diseño de experimentos, análisis de variables influyentes.....	24
3.7.	Modelos de inactivación bacteriana	25
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	27
4.1.	Efecto de la interacción de los contaminantes estudiados.....	27
4.2.	Procesos electroquímicos.....	27
4.2.1.	Estudio de la generación de las especies activas de cloro	27

4.2.2.	Degradación de contaminantes emergentes y desinfección en aguas de salida de depuradora.....	32
4.2.3.	Modelización cinética.....	41
4.3.	Tratamientos combinados de procesos electroquímicos y fotocatalíticos.....	44
4.3.1.	Secuenciación de procesos: electroquímicos y fotocatalíticos.....	45
4.3.2.	Secuenciación de procesos: fotocatalíticos y electroquímicos	47
4.4.	Dimensionamiento del tratamiento a escala piloto y análisis de costes	49
4.4.1.	Dimensionamiento de las etapas del tratamiento combinado.....	49
4.4.2.	Análisis de costes.....	53
5.	CONCLUSIONES	54
6.	BIBLIOGRAFÍA.....	56

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

En España, el agua es un recurso natural limitado y variable, tanto en cantidad como en calidad, por lo que en la Estrategia Europea 2020, considerando la economía circular, se establece la mejora de la calidad de las aguas naturales como un eje prioritario de actuación del programa operativo de crecimiento sostenible 2014-2020.

La Directiva 91/271/CEE sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas define las “aguas residuales urbanas” como las aguas residuales domésticas o la mezcla de las mismas con aguas residuales industriales y/o aguas de correntía pluvial. A su vez, define “aguas residuales domésticas” como las aguas residuales procedentes de zonas de vivienda y de servicios y generadas principalmente por el metabolismo humano y las actividades domésticas, y contempla como “aguas residuales industriales” a todas las aguas residuales vertidas desde locales utilizados para efectuar cualquier actividad comercial o industrial, que no sean aguas residuales domésticas ni aguas de correntía pluvial.

El agua residual contiene, generalmente, concentraciones elevadas de sólidos en suspensión, materia orgánica biodegradable, nutrientes, microorganismos potencialmente patógenos y compuestos inorgánicos disueltos. El vertido de aguas residuales sin tratar puede dar lugar a problemas en los ecosistemas acuáticos: los sólidos en suspensión y la materia orgánica pueden generar condiciones anaerobias y depósitos de fango; los microorganismos patógenos aumentan el riesgo de transmisión de enfermedades; los nutrientes producen eutrofización; algunos contaminantes orgánicos e inorgánicos presentan toxicidad aguda o están considerados como carcinogénicos, mutagénicos o teratogénicos, etc.

Por ello, la normativa vigente (Directiva 91/271/CEE, 1991) establece que las aguas residuales urbanas deben cumplir unas especificaciones en una serie de parámetros para poder verterse a los cauces receptores. Sin embargo, entre ellos solo se incluyen límites de vertido para la demanda biológica de oxígeno (DBO_5 , 25 mg/l O_2), la demanda química de oxígeno (DQO, 125 mg/l O_2) y los sólidos en suspensión totales (SST, 35 mg/l). Además, en zonas eutróficas o con tendencia a serlo se controlan también: fósforo total ($\text{P} < 2$ mg/l) y nitrógeno total ($\text{N} < 15$ mg/l). Sin embargo, no se establecen límites para microorganismos patógenos y/o potencialmente patógenos y para contaminantes persistentes y emergentes.

Con el fin de lograr dichos requisitos establecidos en la Directiva (91/271/CEE), las aguas residuales urbanas deben someterse a un tratamiento de depuración en Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR) antes de ser devueltas a las aguas receptoras. Generalmente, el tratamiento convencional de depuración del agua residual consta de varias etapas y procesos: pretratamiento (desbaste), tratamiento primario (eliminación de materia en suspensión y coloidal), tratamiento secundario (eliminación de materia orgánica disuelta o coloidal biodegradable) y algunas EDAR incluyen tratamientos adicionales para completar el proceso de depuración y eliminar otros contaminantes que no sean los mencionados en los tratamientos previos.

El objetivo de este proyecto es investigar sobre la aplicación de un proceso electroquímico (con electrodos de Ti-RuO_2) para la regeneración de dichas aguas y en concreto en la eliminación de cafeína, contaminante emergente persistente, habitualmente presente en los

efluentes y que se utiliza en este caso como compuesto modelo indicador de otros emergentes, asimismo de bacterias de origen fecal como: *Escherichia coli*, *Enterococcus sp.*, *Pseudomonas aeruginosa*, Coliformes totales y *Staphylococcus Aureus*.

Son objetivos secundarios:

- Puesta en marcha de la metodología utilizada necesaria para llevar a cabo el control de los agentes involucrados.
- Estudio de la aplicación del proceso electroquímico para la generación de cloro activo y su combinación con su proceso fotocatalítico.
- Análisis estadístico de variables: volumen de muestra, distancia entre electrodos, intensidad aplicada, concentración de electrolito y tiempo de tratamiento.
- Estudio de la aplicación del proceso electroquímico en tratamientos terciarios de aguas de salida de depuradora: determinación del poder bactericida y la capacidad de eliminación de sustancias orgánicas consideradas contaminantes emergentes.
- Dimensionamiento de una planta de tratamiento a escala piloto.
- Cálculo de costes.

El presente trabajo fin de máster se realiza dentro del grupo de investigación “Agua y Salud Ambiental” perteneciente al IUCA (Instituto Universitario de Investigación y Ciencias Ambientales de Aragón) y al Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza.

El estudio se ha realizado en colaboración con Navarra Infraestructuras Locales S.A. (NILSA), en el marco del Proyecto “Estudio de investigación para la mejora de la calidad sanitaria de efluentes procedentes de EDARs y de vertederos de residuos urbanos situados en la Comunidad Foral de Navarra”.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. Contaminantes emergentes y microbiológicos en aguas de salida de depuradora

Según se indica en la normativa vigente (Directiva 91/271/CEE), las aguas de salida de una Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR) deben cumplir una serie de especificaciones antes de ser vertidas a los cauces naturales. Además, el Real Decreto 1620/2007 establece las normas de calidad (NCs) para determinados microorganismos patógenos en caso de que el destino del agua esté dirigido a su reutilización (Mosteo et al., 2013).

En el presente trabajo se estudia la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes utilizando como sustancia modelo la cafeína y de bacterias de origen fecal, utilizando como indicadoras *Escherichia coli*, *Enterococcus sp.*, *Pseudomonas aeruginosa*, Coliformes totales y *Staphylococcus Aureus*, contaminantes habitualmente presentes en los efluentes de depuradora.

Las bacterias se clasifican en dos grandes grupos según su morfología: bacterias Gram-positivas y bacterias Gram-negativas. La principal diferencia entre ellas está en su estructura (Foster et al., 2011). Tal y como se puede apreciar en la Figura 1, las bacterias Gram-positivas tienen una capa gruesa de peptidoglucano (zona morada en la izquierda, Figura 1) mientras que las Gram-negativas tienen esta capa mucho más delgada (línea fina negra en la derecha, Figura 1) y una membrana externa adicional (Murray et al., 2013).

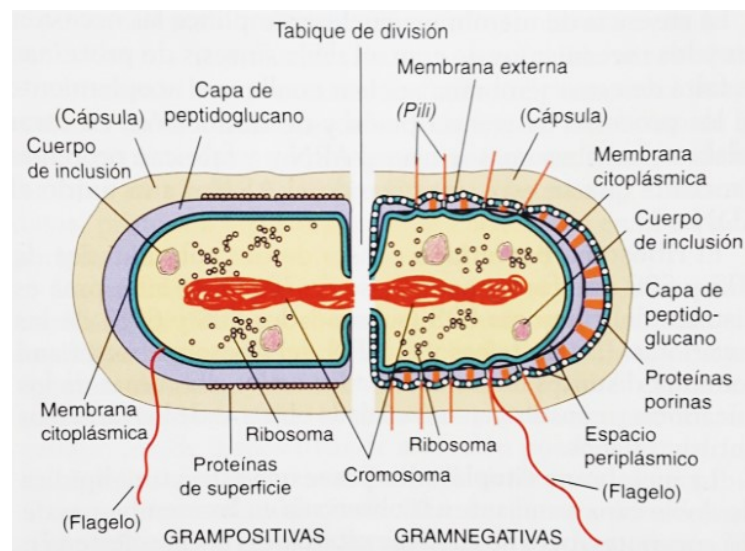


Figura 1. Bacterias Gram-positivas (izquierda) y Gram-negativas (derecha). Las estructuras cuyo nombre aparecen entre paréntesis no se encuentran siempre en estas bacterias (Murray et al., 2013).

Algunos de los indicadores bacterianos que habitualmente se utilizan en el control de aguas son:

- ***Escherichia coli (E. coli)***, bacteria Gram-negativa. Está presente en el tracto digestivo humano y de animales y por tanto, en sus excrementos. La presencia de *Escherichia coli* puede revelar que haya otros patógenos entéricos como *Salmonella*, *Shigella* o *Yersinia*, (García-Fernández et al., 2015). Por ello, se utiliza generalmente como indicador de contaminación microbiológica (Rodríguez-Chueca et al., 2015). *Escherichia coli* puede provocar desde una diarrea y vómitos, hasta una cistitis o una colitis hemorrágica o incluso una meningitis aguda.
- ***Enterococcus sp.***, bacteria Gram-positiva con carácter patógeno (puede provocar enfermedades como peritonitis, infecciones del tracto urinario, endocarditis, etc), de origen también fecal y por lo tanto abundante en las aguas residuales urbanas objeto de reutilización (Rodríguez-Chueca et al., 2013).
- ***Staphylococcus Aureus***, también conocida de forma abreviada como *S. Aureus*. Este tipo de bacteria es Gram-positiva, anaerobia facultativa y no formadora de esporas. Tiene una forma redondeada con tamaño de aproximadamente 1µm. Está presente de forma natural en el ser humano: en la piel, en la membrana mucosa y en la flora nasal. Es capaz de sobrevivir en entornos de altas temperaturas y secos e incluso salinos. *S. Aureus* está asociada con numerosos tipos de dermatitis, infecciones del tracto gastrointestinal y endocarditis infecciosa (Rubab, Shahbaz, Olaimat, & Oh, 2018).
- ***Pseudomonas aeruginosa***, es Gram-negativa, aeróbica y no formadora de esporas. Se desarrolla desde en el suelo a medios acuáticos y en tejidos de plantas y animales. Es un microorganismo patógeno que causa enfermedades tanto en plantas como en animales, incluyendo el ser humano. Algunas de ellas son: neumonía, infecciones gastrointestinales, dermatitis, infecciones en la piel (como foliculitis) o infecciones en el aparato respiratorio (Azam & Khan, 2018).
- **Coliformes totales**, este grupo está constituido por bacterias Gram-negativas de origen fecal y ambiental. Se caracterizan por su capacidad para fermentar la lactosa a 35-37 °C. Los géneros *Escherichia*, *Klebsiella*, *Enterobacter*, *Serratia* y *Citrobacter* forman parte de los coliformes. Algunos de ellos son patógenos oportunistas responsables de una gran variedad de infecciones como las citadas anteriormente (Guentzel, 1996).

Aunque habitualmente la normativa de control de calidad de aguas generalmente (cuando la hay) hace referencia a bacterias Gram-negativas (Coliformes totales y *E. Coli*), el control de indicadores bacterianos Gram-positivos puede ser muy interesante cuando se quiere valorar la efectividad de un tratamiento dado que la capa gruesa de peptidoglucano de estas bacterias puede hacerlas más resistentes al proceso objeto de estudio.

El desarrollo continuo industrial propicia desde hace años, la generación de una gran variedad de compuestos químicos empleados diariamente en prácticas antropogénicas. Estas sustancias, tanto compuestos orgánicos e inorgánicos como nanopartículas, están consideradas contaminantes y representan un motivo de preocupación para la sociedad. Algunas familias de compuestos, tales como fármacos y productos cuidado personal (PPCPs), retardantes de llama, nanopartículas o sustancias químicas disruptoras endocrinas (EDCs), entre otras, forman este heterogéneo grupo llamado frecuentemente “contaminantes emergentes” (ECs). Estas sustancias son ubiquitarias y presentan un potencial riesgo para la

salud del ser humano y el medio ambiente, además de que sus efectos toxicológicos todavía no son conocidos en muchos casos (Martín-Pozo et al., 2018).

Generalmente dichos contaminantes se hallan presentes a unas bajas concentraciones (micro o nano gramos por litro) en los efluentes de EDAR dado que las estas instalaciones no están preparadas para su eliminación. En consecuencia, los efluentes de las EDARs suponen una de las principales fuentes de contaminantes emergentes que normalmente son liberados en las aguas superficiales y después terminan en sedimento, en el suelo, aguas subterráneas y mares (Taheran, et al., 2018).

Entre ellos, la cafeína se considera uno de los contaminantes persistentes que puede incluso utilizarse como sustancia modelo, indicadora de la posible presencia de otros contaminantes emergentes de origen antropogénico.

La cafeína es un compuesto orgánico (alcaloide metilxantínico) con elevada solubilidad (21,7 g/l) y despreciable volatilidad (Dalmázio, Santos, Lopes, Eberlin, & Agusti, 2005). Su fórmula química es $C_8H_{10}N_4O_2$ y su estructura molecular se muestra en la Figura 2.

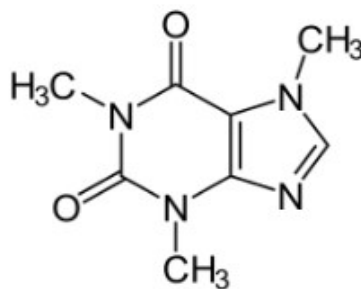


Figura 2. Estructura molecular de la cafeína.

Es un estimulante del sistema nervioso central y es la droga psicoactiva más consumida, pero a diferencia de otras sustancias, ésta es legal (Gros et al., 2017; Indermuhle et al., 2013). La cafeína es un ingrediente que está presente en una amplia variedad de bebidas (café, té y refrescos) y de productos alimenticios (chocolate, postres, etc.) (Ferreira, 2005). Además, también es ampliamente utilizada en productos farmacéuticos y productos cosméticos y de cuidado personal, por lo que se considera un compuesto dentro del grupo de los PPCP (Pharmaceuticals and Personal Care Products) (Dalmázio et al., 2005; Gros et al., 2017; Marques et al., 2013).

Es una sustancia de origen antropogénico, por lo que se puede considerar un marcador de la contaminación de origen humano (Buerge, et al., 2003; Marques et al., 2013; Seiler, et al., 1999). Se trata de una sustancia ubicuitaria, presente en todo tipo de aguas (naturales y residuales). Según la bibliografía consultada, la cafeína es uno de los contaminantes emergentes que presenta una mayor concentración en las aguas residuales urbanas antes de ser tratadas 3,4294 $\mu\text{g/l}$. Sin embargo, su concentración se reduce entre un 57-99,9 % (Buerge et al., 2003; Ejhed et al., 2018) en las EDARs, observándose concentraciones en el efluente entre 0,015-9,5 $\mu\text{g/l}$ en función del tratamiento aplicado.

2.2. Tratamientos terciarios de regeneración de aguas de salida de depuradora

2.2.1. Procesos convencionales y sus limitaciones

Convencionalmente el tratamiento de aguas residuales se lleva a cabo mediante procesos físicos como: sedimentación, precipitación, adsorción, etc., químicos a través de la oxidación/desinfección química usando especies activas del cloro, intercambio iónico, ozonización, radiación UV, etc., y/o por transformación biológica (reactores enzimáticos, lodos activados, etc.). Para conseguir una mayor eliminación de contaminantes emergentes provenientes de aguas residuales, puede ser necesario aplicar varias de dichas tecnologías.

Por ejemplo, la aplicación de procesos físicos como nanofiltración y ósmosis inversa pueden eliminar fármacos (ECs) del agua residual con una eficiencia superior al 95%. La implementación de estas tecnologías convencionales en combinación con procesos oxidativos, tales como tratamientos enzimáticos y electro-oxidación resultan ser interesantes temas de investigación (Taheran et al., 2018).

Sin duda, uno de los procesos más utilizados en tratamientos de regeneración es la cloración, donde el cloro se puede aplicar como cloro líquido o gaseoso, o bien en forma de hipoclorito de sodio (NaClO) o de calcio ($\text{Ca}(\text{ClO})_2$) (Valero, 2017). La presencia de microorganismos potencialmente patógenos limitan el uso que se haga de este agua (RD 1620/2007).

En la actualidad, la producción de cloro implica la utilización de mercurio (Hg). Por esta razón, a través de la Directiva 2010/75/UE sobre las emisiones industriales (prevención y control integrados de la contaminación), en diciembre de 2017 se establece la fecha límite para reemplazar los procesos de producción que utilizan mercurio por otros en los que no se utiliza dicho metal.

Sin embargo, las tecnologías que no requieren del uso de este metal hacen que los cambios en el proceso sean complejos y muy costosos de implantar, pudiendo llegar a suponer en torno a 700 millones de euros de inversión. Además, el consumo de energía representa la mitad de los costes de producción de cloro (Vigario, 2017).

En España, 6 de las 11 plantas de producción de cloro permanecen cerradas por el incumplimiento de esta normativa al no haber podido adaptar sus procesos de producción. Esto repercute a su vez en la dificultad de encontrar proveedores rentables de este compuesto a nivel nacional ya que el cloro sufre un encarecimiento y posible disminución en su calidad (Vigario, 2017).

2.2.2. Procesos electroquímicos

Atendiendo al problema por el empleo del tratamiento de cloración convencional, se estudian los procesos electroquímicos como alternativa para la eliminación de compuestos orgánicos y bacterias. Estudios recientes muestran que la eliminación de estos contaminantes mediante dichas nuevas tecnologías producen menor cantidad de trihalometanos totales (TTHMs) y ácidos haloacéticos (HAAs). Otras ventajas de estos procesos electroquímicos se

encuentran la reducción del almacenamiento de químicos potencialmente peligrosos como el cloro, la simplicidad del proceso y la compatibilidad con otras unidades operacionales (Schaefer, Andaya, & Urtiaga, 2015).

Los procesos electroquímicos se basan en reacciones de oxidación y reducción. La oxidación es una reacción química, en la que un elemento cede electrones y aumenta su estado de oxidación, y la reducción es una reacción por la cual el átomo o ion gana electrones. Estos procesos se pueden llevar a cabo en una celda electroquímica, donde se consume energía eléctrica para que se lleve a cabo una reacción redox no espontánea (Pardo Carranza, 2017).

Las tecnologías electroquímicas se aplican para la regeneración y posterior reutilización de las aguas residuales de origen urbano (Brillas & Martínez-Huitle, 2015; Cotillas, 2015; Rodrigo, et al., 2010). Del mismo modo, procesos de desinfección de aguas residuales se desarrollan mediante técnicas como la electrosorción sobre electrodos de carbono o la electrogeneración in situ de cloro, hipoclorito y ácido hipocloroso (Hernández Lehmann, 2011).

Los componentes más importantes para aplicar esta técnica son los electrodos (ánodo y cátodo), los cuales se conectan a una fuente de alimentación que suministra la energía. En el ánodo se produce la reacción de oxidación y en el cátodo la de reducción. Se añade una sal, electrolito, cuyos iones (en la Figura 3 en azul) favorecen la transferencia electrónica a través del agua. Para favorecer la transferencia de materia es necesario aplicar agitación al sistema. Las especies generadas en el entorno de la superficie de los electrodos se difunden a través de la masa de agua reaccionando con los contaminantes.

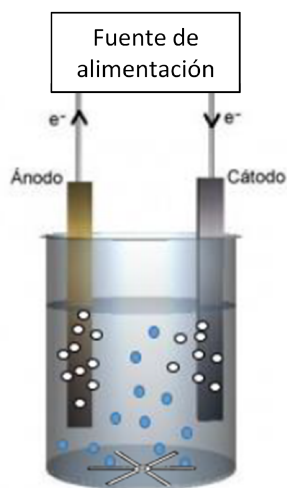


Figura 3. Esquema de la celda electroquímica.

La naturaleza y estructura de los electrodos, junto con las condiciones experimentales y la composición del agua a tratar, son vitales para determinar el mecanismo mediante el cual se produce la eliminación de contaminantes mediante esta técnica (Panizza & Cerisola, 2009).

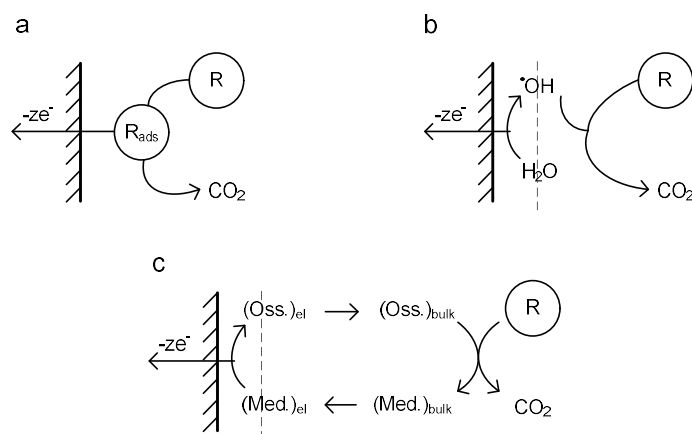


Figura 4. Esquema de eliminación de contaminantes orgánicos (R): (a) electrólisis directa; (b) electrólisis indirecta vía radicales hidroxilo; y (c) electrólisis indirecta vía mediadores inorgánicos (Panizza, 2010).

Se puede distinguir entre electrodos activos, que favorecen una oxidación parcial y selectiva a través de un mecanismo indirecto, y electrodos no activos, que favorecen la completa mineralización a CO_2 por oxidación directa (Simond, Schaller, & Comninellis, 1997).

De manera directa el intercambio electrónico se produce en la superficie del electrodo sin presencia de otras sustancias (Figura 4 a). Los ánodos considerados no activos son:

- Dióxido de estaño dopado con antimonio (1,9V), muy efectivo debido a su baja selectividad (Panizza, 2010)
- Dióxido de plomo (1,9V), no tiene aplicabilidad en tratamiento de aguas al ser el plomo un material tóxico (Panizza, 2010)
- Diamante dopado con boro (BDD) (2,3V), son los que presentan mejor comportamiento en la eliminación de contaminantes orgánicos de aguas por su superficie inerte y baja adsorción, resistencia a la corrosión y potencial muy por encima de la reacción de desprendimiento de oxígeno (Ecuación 9) (Comninellis, 2005)

Mediante la vía indirecta la oxidación de los contaminantes se produce a través de intermedios de reacción generados durante la electrólisis. Este comportamiento es debido a que los electrodos activos presentan bajos potenciales para la reducción de oxígeno (Ecuación 9) y a su vez son buenos catalizadores para la producción de especies oxidantes. Por tanto, favorecen en mayor medida que tenga lugar la oxidación indirecta (Figura 4 b y c). El intercambio electrónico entre electrodo y contaminante se produce a través de sustancias electroactivas generadas en el proceso.

La eliminación de contaminantes orgánicos y de bacterias usando ánodos de mezcla de óxidos metálicos se produce principalmente como consecuencia de la generación de especies activas de cloro producidas a partir de cloruros que se utilizan como electrolito presentes muchas veces en aguas naturales y residuales. Además, se generan otros oxidantes reactivos en el ánodo que también contribuyen a la eliminación de los contaminantes (Schaefer et al., 2015).

En la Tabla 1 se recogen datos de potencial de diversos ánodos activos:

Tabla 1. Potencial para desprendimiento de O_2 en diferentes ánodos activos (Panizza & Cerisola, 2006).

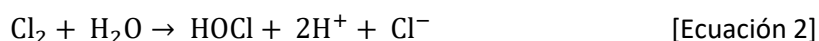
Ánodo	Voltaje (V)
RuO_2	1,47
IrO_2	1,52
Pt	1,6
Grafito	1,7

Los distintos tipos de electrodos activos son:

- Carbono y grafito, combinan la adsorción de contaminantes con su eliminación vía electro-oxidación (Hussain et al., 2013)
- Platino, poseen alta resistencia a la corrosión y son efectivos en la eliminación de colorantes (Molina et al., 2011)
- Ánodos dimensionalmente estables (DSA), se trata de electrodos de titanio recubiertos con una capa que puede ser de RuO_2 , TiO_2 o IrO_2 . La mineralización de contaminantes tiene lugar de manera parcial. Sin embargo, la reacción de desprendimiento de cloro está más favorecida que para el platino, por tanto, la presencia de especies cloradas en el agua o la adición de NaCl como electrolito de soporte, aumentan la eficiencia de eliminación de contaminantes orgánicos y bacterianos gracias a que las especies activas de cloro que se generan (cloro libre, HClO y ClO^-) actúan como agentes oxidantes (Zaviska, Drogui, & Blais, 2009).

El NaCl es el electrolito más usado (Al-Qaim, et al., 2015; Boudreau, et al., 2010; Hussain, 2014; Li, 2009; Shih, et al., 2014), ya que este tipo de electrodos favorece la reacción de desprendimiento de cloro y aumenta la eficiencia de eliminación de contaminantes y desinfección mediante cloración.

El principal mecanismo por el que, mediante este proceso, se eliminan los contaminantes orgánicos y microorganismos se debe a las especies activas del cloro generadas a partir de la oxidación de los iones cloruro durante la electrólisis, Ecuaciones 1, 2 y 3 (Boudreau et al., 2010):



La presencia de cada especie de cloro es función del pH. El Cl_2 es predominante a pH menor que 3, el HClO a pHs comprendidos entre 5 y 6, y a partir de pH 7,5 la especie predominante es el ClO^- . Las tres especies tienen capacidad oxidante y desinfectante, de tal forma que se utiliza el término de “cloro activo” para referirse a la suma de todos ellos.

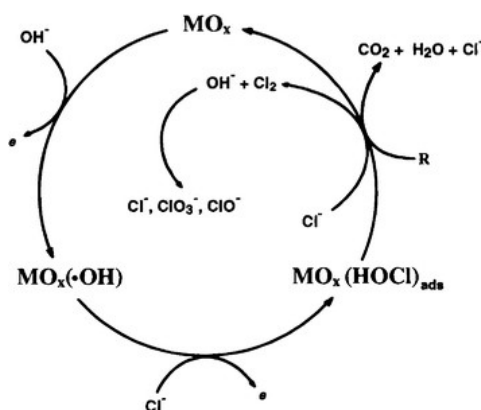
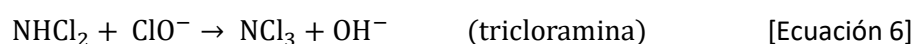
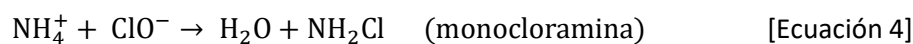


Figura 5. *Mecanismo de eliminación de contaminantes orgánicos a partir de especies de cloro activo* (Bonfatti et al., 2000).

Al poder de desinfección del cloro libre, el ácido hipocloroso y el ion hipoclorito se suma el proporcionado por las cloraminas (cloro combinado). Tal y como se muestra en las Ecuaciones 4, 5 y 6, el ion amonio presente en las aguas residuales urbanas tratadas reacciona con el ion hipoclorito, generando las cloraminas o cloro combinado. La presencia de cada una de ellas depende del pH, a valores de pH superiores a 7 predomina la formación de monoclорamina, la dicloramina alcanza el máximo a pHs comprendidos entre 4 y 5, y por debajo de valores de pH 4 la tricloramina es la especie dominante (S. Cotillas, 2015):

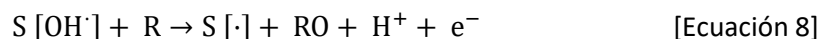
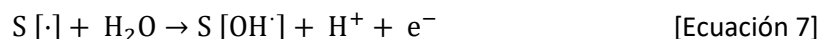


El uso de las cloraminas en desinfección de aguas es de interés debido a que son más estables que el cloro libre y, por tanto, resultan más efectivas para impedir el recrecimiento bacteriano (problema común en redes grandes de abastecimiento de aguas potables) (EPA, 2016). Otra ventaja respecto al cloro libre es que, prácticamente, no forman THMs al no reaccionar con compuestos orgánicos (Guanhui & Reckhow, 2007).

Los tratamientos electroquímicos pueden ser reversibles e irreversibles. En el caso del proceso reversible, las especies que actúan como mediadoras, normalmente óxidos metálicos o iones inorgánicos, están permanentemente oxidándose y reduciéndose. En el proceso irreversible, un compuesto oxidante fuerte como el ozono o el peróxido de hidrógeno se genera in situ para mineralizar los contaminantes orgánicos (Panizza, 2010).

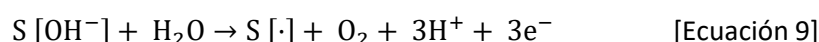
La mineralización de materia orgánica es el proceso por el cual ésta se degrada a través de microorganismos y se transforma en CO_2 , H_2O y compuestos minerales básicos como N_2 , H_2S , $Fe(II)$, etc., dependiendo de las condiciones ambientales (aeróbicas o anaeróbicas) y

microbiológicas. Estudios en los que se usan ánodos BDD (no activo) demuestran que pueden dar lugar a la mineralización por la producción de radicales hidroxilo (Comninellis, 2005) mediante el siguiente mecanismo (Chang & Johnson, 1990):



Siendo S el sitio activo del electrodo donde se produce la adsorción del radical hidroxilo y R el contaminante orgánico.

Simultáneamente, se produce la reacción de desprendimiento de oxígeno (Ecuación 9). Aunque es una reacción no deseada, ya que disminuye la eficacia, es inevitable que tenga lugar debido a que los radicales hidroxilo no hacen distinción entre el contaminante y el agua:



En la degradación de los contaminantes orgánicos y bacterianos influye notablemente el tipo de material electrodico, así como el electrolito. La adición de un electrolito soporte permite mejorar la eficiencia de la electrólisis. Por un lado, al añadir una sal se mejora la conductividad, además de que los iones aportados pueden reaccionar durante la reacción con los contaminantes, consiguiendo así mejorar la eliminación. Cada electrolito no responde de la misma manera para todos los electrodos, en función de los electrodos que se utilicen conviene añadir una sal u otra (Pardo Carranza, 2017).

2.2.3. Procesos fotocatalíticos

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) pueden ser utilizados en la eliminación de compuestos orgánicos, inorgánicos e inactivación de microorganismos patógenos. Estas tecnologías no generan compuestos indeseados como los trihalometanos o ácidos haloacéticos, como ocurre con los procesos de oxidación mediante cloración (Comninellis et al., 2008).

La clasificación de los POAs se suele llevar a cabo teniendo en cuenta la fase de reacción (heterogénea u homogénea) o el método de generación de Especies Reactivas del Oxígeno (ROS) (químico, electroquímico, sonoquímico y fotoquímico).

Las especies reactivas del oxígeno (ROS), son las responsables de la degradación de muchos compuestos orgánicos (Bekbolet y Araz, 1996). En los procesos de oxidación avanzada los radicales se forman por interacción del catalizador y luz ultravioleta (Malato et al., 2009). En el proceso de fotocatálisis heterogénea mediante UV-VIS se hace uso de la banda cercana a la ultravioleta del espectro solar para excitar el catalizador que absorbe la luz y favorece la producción de estas ROS a partir del agua y el oxígeno presente. Estas especies son altamente oxidantes y no selectivas (Wang, Huang, Yu, & Wong, 2015). Las principales ROS generadas son los radicales hidroxilo ($\cdot OH$) que son los responsables de la eliminación de contaminantes orgánicos y de la inactivación bacteriana (Sixto Malato et al., 2015).

La fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio en suspensión o inmovilizado como catalizador, se emplea fundamentalmente debido a que dicho compuesto es un semiconductor con baja toxicidad, resistencia a la fotocorrosión, disponibilidad, efectividad y relativo bajo coste (Blanco et al., 2001; Byrne et al., 2011; Gelover et al., 2006).

La superficie fotocatalítica del TiO_2 tiene una durabilidad aceptable y buena resistencia. Este catalizador se utiliza en construcción como pavimento para reducir la polución de las emisiones de los vehículos, como elemento decorativo en lugares que reciben luz solar. No solo inhibe la reproducción de las bacterias sino que a su vez descompone las paredes celulares (Spasiano et al., 2015).

El dióxido de titanio en medio acuoso y en presencia de luz solar es capaz de excitarse, con una energía equivalente al salto energético. De esta forma los electrones de la banda de valencia migran a la banda de conducción dejando su correspondiente hueco en la banda de valencia, y generándose los denominados pares hueco-electrón (h^+e^-) (Ecuación 14). En la Figura 6 se muestra un esquema del mecanismo de activación fotoinducida del TiO_2 .

La energía necesaria para excitar el dióxido de titanio es de 3,2 V y como consecuencia sólo es capaz de absorber luz ultravioleta ($\lambda < 385 \text{ nm}$). Los pares hueco-electrón pueden recombinarse o bien desplazarse a la superficie de catalizador. Para que no se produzca la recombinación de los pares h^+e^- es importante que exista un oxidante que actúe como aceptor de electrones. Generalmente este papel lo desempeña el O_2 produciéndose el ion superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) (Ecuación 15).

Por otro lado, moléculas de agua son adsorbidas en los huecos produciéndose radicales hidroxilo, $\bullet\text{OH}$ (Ecuación 18). Se produce la oxidación de una molécula M (un contaminante orgánico como la cafeína o bacterias, R-X) adsorbida en los huecos mediante transferencia de electrones, tal y como se muestra en la Figura 6 y Ecuación 19 (Oppenländer, 2003).

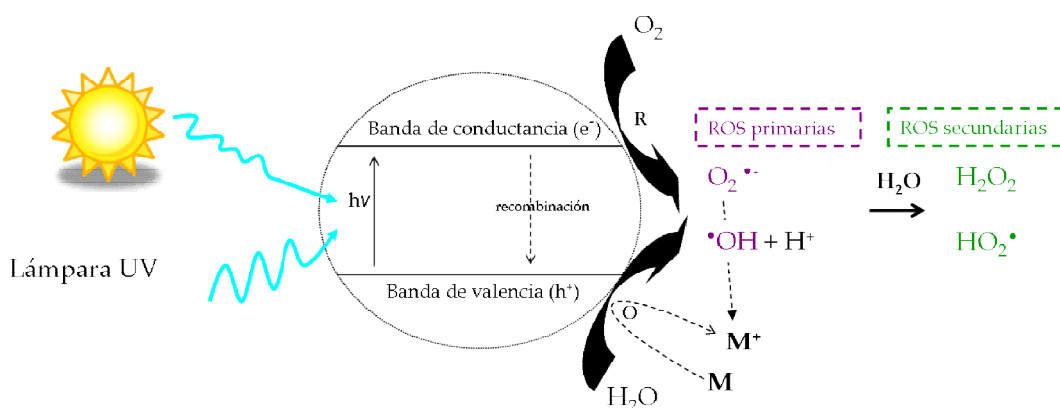
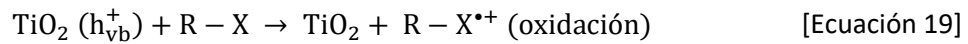
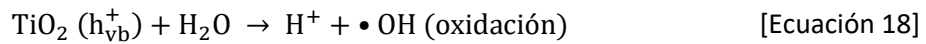
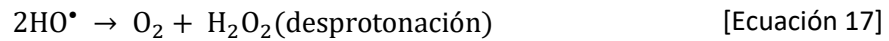
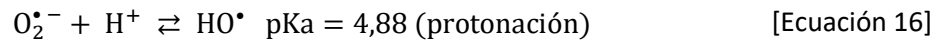
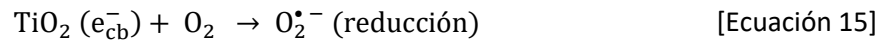


Figura 6. *Mecanismo de activación fotoinducida del dióxido de titanio con presencia de contaminantes (M) (Oppenländer, 2003).*



En concreto, el daño oxidativo inicial en la bacteria tiene lugar en la pared celular y después de la eliminación de esta protección, los radicales atacan la membrana citoplasmática. Progresivamente, aumenta la permeabilidad de la membrana permitiendo la liberación del contenido intracelular. La rápida pérdida de iones potasio genera una reducción de la viabilidad celular, desequilibrando las funciones vitales y provocando la muerte de la bacteria (Chong et al., 2010).

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y TRATAMIENTO DE DATOS

3.1. Metodología analítica

3.1.1. Determinación de parámetros microbiológicos

En el este trabajo se analizan las siguientes bacterias: *Escherichia coli*, *Enterococcus sp.*, *Pseudomonas aeruginosa*, Coliformes totales y *Staphylococcus Aureus*.

El análisis y recuento de las bacterias estudiadas en el presente trabajo se realiza siguiendo el procedimiento descrito en las Normas Españolas:

- UNE-EN ISO 9308-1:2014 “Detección y recuento de *Escherichia coli* y de bacterias coliformes”
- UNE-EN ISO 7899-2:2001 “Detección y recuento de enterococos intestinales”
- UNE-EN ISO 16266:2008, “Detección y recuento de *Pseudomonas aeruginosa*”
- UNE-EN ISO 6888:2000, “Método horizontal para el recuento de estafilococos coagulasa-positivos (*Staphylococcus aureus* y otras especies)”
- Método normalizado, Standard Methods 9215.C, de siembra en superficie (Eaton et al., 2005)

Medios de cultivo

El cultivo de los indicadores fecales que se estudian en este proyecto se realiza en dos medios de cultivo selectivos diferentes:

- *Escherichia coli*: agar MacConkey (Scharlau). En este medio, las colonias de *E. coli* adquieren un color violeta oscuro característico en este agar como se observa en la Figura 7.a.
- *Enterococcus sp.*: agar Slanetz & Bartley (Scharlau). En este medio, las colonias de *Enterococcus sp.* adquieren un color marrón oscuro, como se observa en la Figura 7.b.

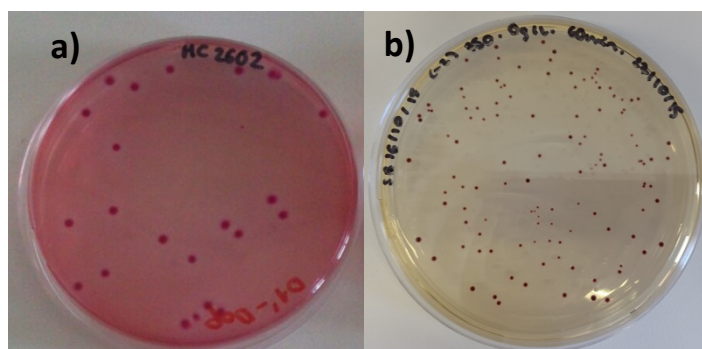


Figura 7. a) Colonias de *E. coli* en agar MacConkey, b) Colonias de *Enterococcus sp.* en agar S&B.

Para el cultivo de cepas puras de ambos tipos de bacterias se utiliza Agar Nutritivo (Scharlau) tal y como se describe en el Anexo I.

Además, se analizan otros tipos de bacterias cuyos medios de cultivo son:

- *Pseudomonas*: agar Cetrimida (Scharlau). En este medio, las colonias de *Pseudomonas* adquieren un color blanco, como se ve en la Figura 8.a.
- *Escherichia coli* y Coliformes totales: agar Chromogenic Coliforms Agar (CCA) (Scharlau). En este medio, las colonias de *Escherichia coli* adquieren un color azul oscuro y Coliformes totales un color violeta, como se ve en la Figura 8.b.
- *Staphylococcus Aureus*: agar Manitol (Scharlau). En este medio, las colonias de *Staphylococcus Aureus* adquieren un color amarillo, como se ve en la Figura 8.c.

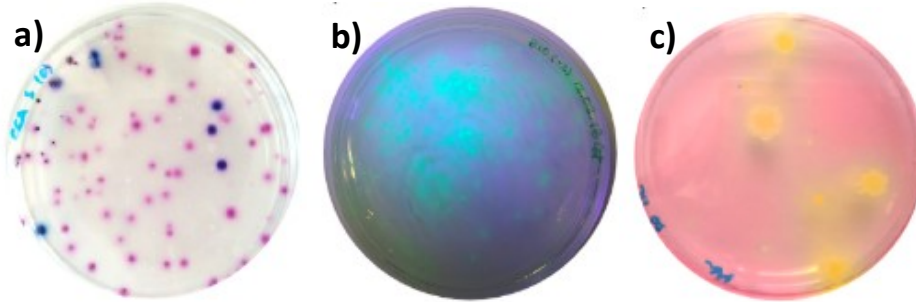


Figura 8. a) *E. coli* y Coliformes totales en agar CCA, b) *Pseudomonas Aeruginosa* en agar Cetrimida, c) *Staphylococcus Aureus* en agar Manitol.

Métodos de siembra

En este estudio se realiza el método de siembra en superficie , Standard Methods 9215.C (Eaton et al., 2005).

El método de siembra en superficie se utiliza cuando la población es de 10^3 UFC/100ml. Además, para analizar un volumen de muestra que permita un recuento adecuado de colonias en el método de siembra en superficie, se realizan diluciones decimales seriadas. En el Anexo I se describen los métodos de siembra y el método de diluciones seriadas en mayor profundidad.

Incubación

Tras realizar la siembra, las placas se invierten y se introducen en la estufa incubadora a 42°C y durante 21±3 horas para el caso de *E. coli* y a 37°C durante 44±4 horas en el caso de *Enterococcus sp.* En el caso de *Pseudomonas Aeruginosa*, se mantienen durante 48 horas a 37 °C. *Escherichia coli* en CCA y Coliformes totales se incuban durante 24 horas a 37 °C y por último, *Staphylococcus Aureus* requiere de 36 horas de incubación a 37 °C.

Recuento

Tras finalizar la incubación se cuentan las colonias que presenten la coloración indicada por el medio de cultivo selectivo.

El recuento en placa se basa en la suposición de que cada bacteria crece y se divide para formar una sola colonia, pero esto no siempre es cierto porque con frecuencia las bacterias crecen unidas en cadena o agrupadas. Además no todas las células bacterianas son capaces de formar colonias, ya que no crecen en los medios de cultivo. Es por esto que en el recuento en

placa lo más correcto es hablar de unidades formadoras de colonias (UFC) (Gamazo et al., 2005). Los datos de los diferentes experimentos realizados se indican en UFC/100 ml.

En los métodos de recuento en placa es recomendable que el número de colonias que crezcan en las placas no sea demasiado grande, pues en estas condiciones las colonias se fusionan entre sí y dan lugar a estimaciones erróneas, ni tampoco demasiado bajo para que el resultado pueda ser representativo. En el método de siembra en superficie se cuentan las placas con un número de colonias entre 10 y 300 (Eaton et al., 2005). Para obtener el número apropiado de colonias se diluye la muestra utilizando el método de diluciones decimales seriadas, como se explica en el Anexo I. Cuando no se detecta ningún microorganismo en las placas sembradas, se considera 1 UFC en 100µl de la disolución madre para poder realizar los cálculos logarítmicos posteriores.

Tras seleccionar las placas con crecimiento adecuado, el recuento bacteriano se obtiene aplicando la Ecuación 20, donde F_d es el factor de dilución, es decir, la inversa de la dilución seleccionada.

$$\text{UFC/100 ml} = \text{UFC/ml muestra analizados} \cdot F_d \cdot 100 \text{ ml} \quad [\text{Ecuación 20}]$$

Equipos utilizados en el análisis microbiológico

Los equipos empleados para el análisis de las bacterias estudiadas se muestran en la Tabla 2. Todo el material de vidrio utilizado se esteriliza en autoclave a 121°C y 1 bar de presión durante 15 minutos.

Tabla 2. Equipos utilizados en el análisis microbiológico

Instrumento	Marca	Modelo	Función
Estufas de cultivo	J.P. Selecta	INCUDIGIT 36 L	Cultivo bacteriológico
Baño termostático	J.P. Selecta	PRECISTEM 20 L	Mantenimiento de medio de cultivo en estado líquido
Autoclave	J.P. Selecta	41758	Esterilización del material
Agitador Vortex	Velp Scientifica	ZX3	Mezcla de soluciones en tubos
Mechero Bunsen			Crear condiciones de esterilidad
Cabina de flujo laminar	Cruma	670FL	Atmósfera esteril
Contador de colonias	Intescience	Scan 100	Recuento de placas

3.1.2. Determinación de la concentración de cafeína

La cuantificación de la cafeína se realiza mediante la medición de la absorción molecular de las muestras a la longitud de onda de 272 nm (pico de absorción de la cafeína) en un

espectrofotómetro Helios UV-VIS ThermoSpectroni (Figura 9). La curva de calibración obtenida según se indica en el Anexo II, se presenta a continuación:

$$\text{Abs.} = 0,0485 \cdot [\text{Cafeína}] + 0,1163 \quad [\text{Ecuación 21}]$$

El rango estudiado es de 1,1-50 mg/l, el límite de detección es de 0,3 mg/l, el límite de cuantificación es de 1,1 mg/l y el coeficiente de variación es del 1% (Calle, et al. 2011; Delvadiya, et al., 2011).



Figura 9. Espectrofotómetro Helios UV-VIS.

3.1.3. Determinación de la concentración de especies activas de cloro

Para el análisis de la concentración de las especies activas de cloro se emplea el método de la norma ISO 7393-2:2017: “Determinación de cloro libre y de cloro total”, conocido como método DPD (Dietil-p-fenilen-diamina).

Este método se lleva a cabo de la siguiente forma: se añade en un Erlenmeyer 1 ml de tampón fosfato II, 1 ml de reactivo DPD y 20 ml de la muestra problema. Se llena la cubeta del espectrofotómetro con dicha mezcla y se lee la absorbancia en el mismo. Este paso de lectura debe hacerse con rapidez tras la mezcla puesto que la reacción que tiene lugar es rápida y el Cl_2 se descompone en el tiempo y también con el haz de luz. La lectura de la absorbancia se realiza a una longitud de onda de 515 nm.

Los reactivos que se emplean para ello y su modo de obtención, son:

- *Tampón fosfato II*: se disuelven 24 g de Na_2HPO_4 anhidro junto con 46 g de KH_2PO_4 anhidro en agua. Paralelamente, se disuelven 800 mg de EDTA disódico en 100 ml de agua y se añaden a la primera. Se añaden a la mezcla 20 mg de HgCl_2 y se diluye todo a 1 litro.
- *Reactivo DPD*: se disuelven 1,5 g de sulfato $\text{DPD} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada. Se toman 2 ml de H_2SO_4 concentrado y se diluyen hasta 8 ml con agua destilada y se añaden a la disolución anterior. Se adicionan 200 mg de EDTA disódico y se diluye todo hasta 1 litro.

Para el cálculo de la concentración de las especies activas del cloro se hace uso de las rectas de calibrado explicadas en el Anexo III. Según el rango de absorbancia obtenida tras la aplicación del método DPD, se emplea una u otra.

Para el rango de 0,1-2 mg Cl₂/l la ecuación de la recta resultante es la siguiente:

$$\text{Abs.} = 0,2187 \cdot \text{Conc. teórica} + 0,0154 \quad [\text{Ecuación 22.1}]$$

Para el rango de 2-7 mg Cl₂/l la ecuación de la recta resultante es la siguiente:

$$\text{Abs.} = 0,1383 \cdot \text{Conc. teórica} + 0,1831 \quad [\text{Ecuación 22.2}]$$

Estas dos ecuaciones de rectas se emplean en el cálculo de la concentración de las especies activas del cloro tras la generación de éste mediante procesos electroquímicos.

3.1.4. Determinación de la concentración de cloruros

Se mide la concentración de cloruros presentes en las aguas de salida de depuradora empleadas en los experimentos mediante el método Argentométrico (Eaton, et al., 2005).

Este método se utiliza para determinar iones cloruro y bromuro de metales alcalinos, magnesio y amonio. Para analizar los cloruros, la muestra, a un pH neutro o ligeramente alcalino, se titula con nitrato de plata (AgNO₃), usando como indicador cromato de potasio (K₂CrO₄).

El cloruro de plata (AgCl), precipita cuantitativamente primero al terminarse los cloruros, el AgNO₃ reacciona con el K₂CrO₄ formando un precipitado rojo ladrillo de Ag₂CrO₄.

Para la elaboración de este método, se requieren los siguientes reactivos:

- *Cloruro de sodio* (NaCl)
- *Agua ultrapura*
- *Cromato potásico* (K₂CrO₄)
- *Nitrato de plata* (AgNO₃), 0,028N: se diluyen 280 ml de AgNO₃ 0,1N en 1l de agua ultrapura

Para realizar la valoración y conocer la concentración de cloruros se analizan 50 ml de la muestra problema. Se vierte en un Erlenmeyer y se añaden 5 gotas de K₂CrO₄ (indicador). Por último, se valora con nitrato de plata (AgNO₃) 0,028 N.

Tras la realización de la valoración, se calcula la concentración real (mg/l o ppm) que se tiene en cada uno de los patrones mediante la Ecuación 23:

$$\frac{\text{mg Cl}}{l} = \frac{(V_m - V_b) \cdot N \cdot 35453}{V_{\text{muestra}}} \quad [\text{Ecuación 23}]$$

Donde:

- V_m: ml de nitrato de plata gastados en la valoración de la muestra
- V_b: ml de nitrato de plata gastados en la valoración del blanco
- N: normalidad del nitrato de plata. En este caso 0,028N
- V_{muestra}: volumen de muestra en ml. En este caso 50 ml

Por lo tanto la anterior expresión queda:

$$\frac{\text{mg Cl}}{l} = (V_m - V_b) \cdot 20 \quad [\text{Ecuación 23.1}]$$

Por medio de esta Ecuación 23.1 se conoce la concentración de cloruros de las muestras de salida de depuradora empleadas por medio de la valoración explicada. Sin embargo, para conocer la concentración teórica de la misma, se hace uso de la recta de calibrado descrita en el Anexo IV. La ecuación obtenida es la siguiente:

$$[\text{Real}] \left(\frac{\text{mg Cl}^-}{l} \right) = 1,092 \cdot [\text{Teórica}] \left(\frac{\text{mg Cl}^-}{l} \right) + 15,015 \quad [\text{Ecuación 24}]$$

Esta ecuación permite conocer así el error al obtener la concentración por medio de la valoración.

3.2. Muestras

En este trabajo se utilizan tres tipos de matrices, una solución salina (SS), agua de salida de la depuradora de Tudela (Navarra) y agua de salida de la misma fortificada con bacterias y/o cafeína (EDAR+F). A continuación se describen las características de cada una de ellas.

3.2.1. Solución salina

Estas muestras están compuestas de agua ultrapura y cantidades específicas de cloruro sódico (NaCl) según la concentración que se desea tener de cloruros para la posterior realización de los experimentos. Las concentraciones iniciales de cloruros utilizadas van de 100 a 400 mg Cl⁻/l.

3.2.2. Agua de salida de EDAR

Estas muestras de efluentes proceden de la estación depuradora localizada en Tudela (Comunidad Foral de Navarra) que vierte sus aguas a ríos de la cuenca hidrográfica del Ebro. La caracterización de estas muestras tomadas los días 05/06/2018, 25/06/2018, 02/07/2018 y 11/07/2018 se presenta en la Tabla 3.

3.2.3. Agua de salida de EDAR fortificada con bacterias y/o cafeína

Debido a la baja concentración inicial de cafeína, se fortifican todas las muestras con una concentración de 45 mg/l de cafeína (ver Anexo I).

En caso de ser necesario se fortifican con bacterias las muestras tomadas de los efluentes cuya caracterización se presenta en la Tabla 3 (ver Anexo I).

Las concentraciones elevadas en bacterias se alcanzan fortificando (Anexo I) con cepas de las bacterias a estudiar. Esto se realiza aumentando artificialmente la población de bacterias, en este caso *Escherichia coli* y *Enterococcus sp.* a partir de cultivos puros de éstas (congelados a -20°C).

Una vez descongeladas, se toma un inóculo con el asa de siembra y se realiza un aislamiento en superficie por agotamiento tal y como se muestra en la Figura 10. El objetivo

final de esta siembra es obtener un número reducido de bacterias distribuidas individualmente sobre la superficie de la placa, de forma que tras la incubación cada una de ellas origina una colonia aislada que, normalmente, es un cultivo puro.

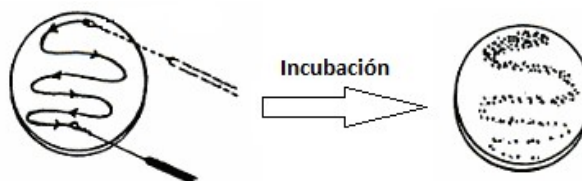


Figura 10. Técnica de aislamiento en superficie por agotamiento.

En la Tabla 3 se muestra la caracterización de cada una de las muestras:

Tabla 3. Caracterización de cada muestra tomada de agua de salida de depuradora.

PARÁMETROS DE CONTROL	FECHAS DE MUESTREO			
	EDAR 05/06/2018	EDAR 25/06/2018	EDAR 02/07/2018	EDAR 11/07/2018
<i>Escherichia coli</i> (UFC/100ml)	10^4 - 10^5	10^8 - 10^9	10^8 - 10^9	10^3 - 10^4
<i>Enterococcus sp.</i> (UFC/100ml)	10^3 - 10^4	10^7 - 10^8	10^7 - 10^8	10^5 - 10^6
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> (UFC/100ml)	10^5 - 10^6	--	10^5 - 10^6	--
Coliformes totales (UFC/100ml)	10^5 - 10^6	--	10^7 - 10^8	--
<i>Staphylococcus aureus</i> (UFC/100ml)	10^3 - 10^4	--	10^3 - 10^4	--
Cafeína (mg/l)	2,656	2,314	2,324	3,92
Cloruros (mg/l)	259	260	245	289

3.3. Aplicación de procesos electroquímicos

3.3.1. Materiales e instrumentación

Celda electroquímica

Para la realización de estos experimentos se emplea una celda electroquímica que se muestra en la Figura 10 que incluye un reactor de vidrio de 600 ml de capacidad en el que tiene lugar la electrooxidación. Los electrodos (ánodo y cátodo) son de tipo DSA (Apdo. 2.2.2) y están formados por un sustrato de titanio recubierto de una capa de óxido de rutenio (Ti/RuO₂), proporcionados por Magneto Special Anodes B.V. Se fijan con pinzas aislantes y se colocan a una altura en la que queden completamente sumergidos en el agua a tratar. Las dimensiones de los electrodos son de 5x5 cm².

Los electrodos están conectados a una fuente de alimentación (Peak Teach 6095) que suministra la energía requerida, situada a la derecha del reactor (Figura 11). La fuente permite fijar la intensidad a aplicar (12-25 mA/cm²), que siempre es constante una vez se inicia el experimento. Para obtener una buena transferencia de materia se aplica agitación magnética mediante la placa VELD ESP.

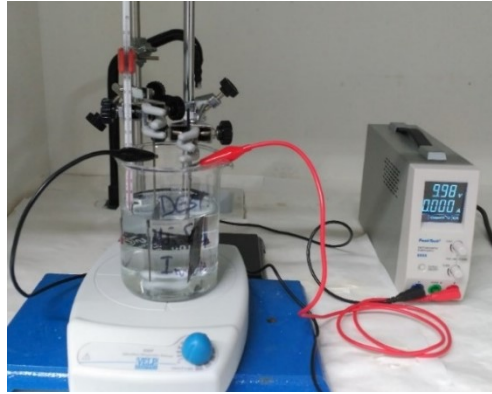


Figura 11. Celda electroquímica empleada en los experimentos realizados.

Electrolito

Como electrolito, se emplea cloruro sódico (NaCl) ya que, tal y como se explica en el Apdo. 2.2.2, los electrodos DSA favorecen la reacción de desprendimiento de cloro y aumentan la eficiencia de eliminación de contaminantes orgánicos y desinfección mediante cloración.

3.3.2. Procedimiento experimental

Para la realización de los experimentos de electrólisis, se prepara el volumen de la muestra con la concentración inicial en cloruros a estudiar y se vierte en un reactor de vidrio borosilicatado (Pyrex). Se coloca en la placa de agitación dentro de la campana extractora y se introducen los electrodos a la distancia requerida.

Se conecta la fuente de alimentación de la celda electroquímica a la intensidad y voltaje deseados y se mantiene el tiempo que se estudia en cada caso particular. A partir de entonces se considera tiempo de post-tratamiento a aquel que transcurre con la fuente de alimentación apagada.

Una vez realizado el tratamiento y post-tratamiento sobre la muestra se lleva a cabo la caracterización de la misma, en función del objetivo concreto del tratamiento aplicado.

En el caso de aplicarse el proceso para la eliminación de contaminantes orgánicos se calcula el rendimiento (η) de degradación con la Ecuación 25, donde C_0 es la concentración inicial del contaminante orgánico y C_i es la concentración de dicho contaminante después del tratamiento y post-tratamiento:

$$\eta = \frac{C_0 - C_i}{C_0} \cdot 100 \quad \text{[Ecuación 25]}$$

En el caso de estudiar la inactivación bacteriana se utiliza la siguiente expresión (Ecuación 26), donde N_0 es la población bacteriana inicial y N_t la población que sobrevive al tratamiento de un determinado tiempo t , ambos parámetros medidos en UFC/100 ml.

$$\text{Inactivación bacteriana} = \text{Log} \left(\frac{N_t}{N_0} \right) \quad [\text{Ecuación 26}]$$

3.4. Aplicación de procesos fotocatalíticos

3.4.1. Materiales e instrumentación

Catalizador

En este trabajo se utiliza como catalizador dióxido de titanio (TiO_2) en suspensión en agua y aglutinantes inorgánicos (100-150 g/l) comercializado por Levenger (Figura 12).



Figura 12. Catalizador de dióxido de titanio (TiO_2), Levenger.

Un análisis de la composición mediante Fluorescencia de Rayos X y Microscopía Electrónica refleja que además del TiO_2 , en la suspensión también hay otros elementos como Ca, Mg, Zn, Cu, S, Na, Al.

Mediante Difracción de Rayos-X se obtiene que un 84% del dióxido de titanio utilizado está en forma cristalina de Anatasa y un 7% en forma de Rutilo. También están presentes otros compuestos como Gypsum (5%) y ZnCO_3 (3%).

Además, mediante esta misma técnica se determina el tamaño medio de partícula y el resultado es de 22 nm para Anatasa y 34 nm para Rutilo (Anexo V).

Equipos

En los experimentos realizados se emplea como fuente de irradiación una cámara solar Atlas Suntest CPS+/XLS+. En la Figura 13 se muestra dicho equipo.



Figura 13. Cámara solar.

La cámara está equipada con una lámpara de Xenón que emite luz a una longitud de onda entre 290 y 800 nm, simulando la luz solar natural. La emisión del rango de radiación necesario (radiaciones UVA y visible) se consigue mediante dos filtros que cubren la lámpara, uno de cuarzo y otro adicional de ventana (Xenochrome 320).

En la Figura 14 se representa el espectro de la radiación ultravioleta emitida por el equipo. El filtro de ventana intercepta las longitudes de onda por debajo de los 320 nm, eliminando el rango UVB; de esta forma se evita que las radiaciones UVB y UVC causen la inactivación directa de las bacterias. Además, se puede regular la intensidad de 250 a 750 W/m² y controlar la temperatura.

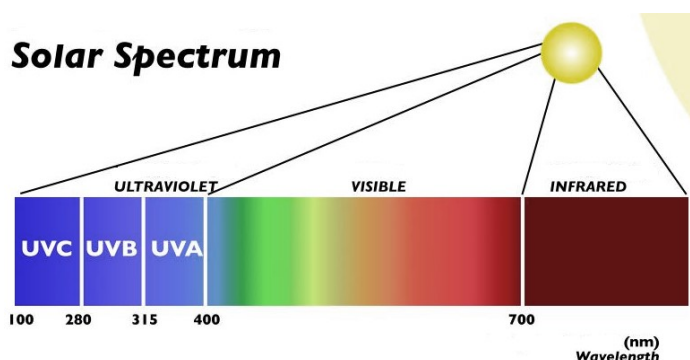


Figura 14. Espectro de la radiación solar.

3.4.2. Procedimiento experimental

Los tratamientos fotocatalíticos de desinfección se basan en la aplicación de luz UVA-visible catalizada con dióxido de titanio (TiO₂), en este caso.

La muestra a tratar se vierte en un reactor de vidrio borosilicatado (Pyrex) que permite el paso de la radiación UVA y se añade la cantidad deseada de dióxido de titanio. El reactor se coloca en el interior de la cámara solar con un agitador magnético, cuya función es proporcionar un medio aireado y una mezcla perfecta durante los experimentos.

En el tratamiento de fotocatálisis heterogénea con dióxido de titanio se fijan las siguientes condiciones de operación:

- Intensidad de irradiación: 500 W/m^2 , que corresponde al 50% de la intensidad de la radiación solar natural ecuatorial a medio día (Lanao et al., 2012; Rodríguez-Chueca et al., 2012).
- Temperatura máxima que se alcanza: 35°C , fijada mediante el controlador de temperatura para evitar la inactivación de las bacterias por estrés térmico.
- Dosis de TiO_2 : 1 g/l , dosis establecida por ser cercana a las consideradas óptimas por algunos investigadores (Cho et al., 2004; Rincón et al., 2003).
- Tiempo de tratamiento: se realizan tratamientos de 60 minutos de duración, intervalo usado por diferentes autores en sus estudios (Rincón et al., 2007).

Una vez realizado el tratamiento se lleva a cabo la caracterización de la misma, en función del objetivo concreto del tratamiento aplicado.

En el caso de aplicarse el proceso para la eliminación de contaminantes orgánicos, se calcula el rendimiento (η) de degradación con la Ecuación 25, donde C_0 es la concentración inicial del contaminante orgánico y C_i es la concentración de dicho contaminante después del tratamiento y post-tratamiento.

En el caso de estudiar la inactivación bacteriana se utiliza la siguiente expresión (Ecuación 26), donde N_0 es la población bacteriana inicial y N_t la población que sobrevive al tratamiento de un determinado tiempo t , ambos parámetros medidos en UFC/100 ml.

3.5. Aplicación de procesos combinados

En el presente trabajo se aplican procesos electroquímicos de desinfección en combinación con procesos fotocatalíticos, es decir, un tratamiento de electrólisis tras uno fotocatalítico y viceversa. Se secuencian de dos formas distintas:

- Proceso electroquímico y proceso fotocatalítico
- Proceso fotocatalítico y proceso electroquímico

3.6. Diseño de experimentos, análisis de variables influyentes

El diseño de experimentos y el posterior análisis de los resultados se realiza con la ayuda de la versión para Windows de Statgraphics® 5.1. Este software permite realizar diseño de experimentos factorial, conocido como diseño 2^k en el que cada variable adopta dos valores o niveles.

Esta técnica resulta muy útil en el estudio de experimentos con múltiples variables, permitiendo ver cómo se comportan de forma independiente y de forma combinada (Lanao et al., 2012; Rodríguez-Chueca et al., 2012). El intervalo de confianza establecido es del 95% para los resultados de todos los test aplicados, que se corresponde con un valor de significación de 0,05 (p-valor).

Se utilizan tres tipos de representaciones a partir del análisis de los resultados obtenidos:

Diagrama de Pareto: representa las variables e interacciones más importantes en el proceso a nivel estadístico sobre el factor respuesta, representando gráficamente las

estimaciones de cada efecto en orden decreciente. Se considera que un efecto es significativo cuando sobrepasa la línea discontinua dibujada en el diagrama, y que se obtiene con el cálculo del margen de error simultáneo.

Gráfica de efectos principales: se estima el efecto de cada variable sobre el factor respuesta y se representa la media de la generación de especies activas del cloro obtenida para cada variable y para cada uno de los dos niveles seleccionados. La pendiente de la recta obtenida para cada variable es indicativa de la influencia de dicha variable sobre el factor respuesta. A mayor pendiente, la influencia sobre el factor respuesta es más importante.

Gráfica de interacciones entre variables: una gráfica de interacción muestra el impacto que tiene el cambio de la configuración de un factor sobre otro factor. Debido a que una interacción puede aumentar o disminuir los efectos principales, la evaluación de las interacciones es extremadamente importante. Se considera que una interacción entre dos variables es poco significativa cuando su representación en la gráfica es de líneas paralelas o casi paralelas. En cambio, la interacción entre las variables se aprecia cuando las líneas se cortan o tienen tendencia a cortarse.

3.7. Modelos de inactivación bacteriana

La microbiología predictiva se utiliza para conocer la respuesta de las poblaciones de microorganismos frente a diversas condiciones ambientales o tratamientos. Generalmente las curvas de inactivación microbiana presentan una de las formas descritas en la Figura 15.

Los modelos cinéticos de inactivación microbiana son modelos matemáticos que estudian el ritmo de mortandad de las poblaciones bacterianas a lo largo de un proceso. Mediante la modelización cinética se pretende obtener una expresión matemática que facilite el diseño adecuado de un sistema de desinfección.

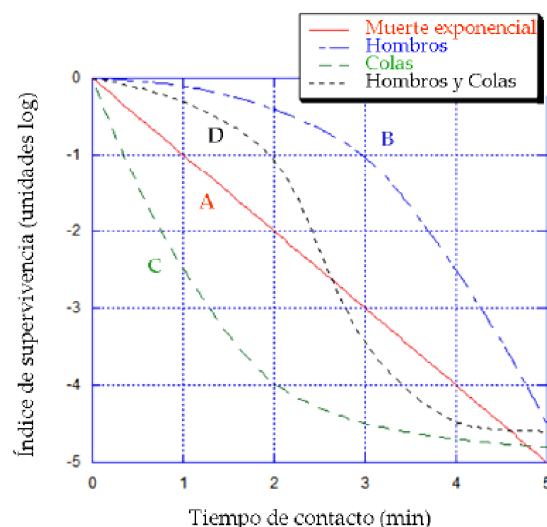


Figura 15. Curvas de inactivación microbiana (Gyürek et al., 1998).

En las curvas de tipo A, también denominadas de muerte exponencial o de primer orden, la velocidad de inactivación es constante e independiente del tiempo de tratamiento. Otro tipo

de curvas son las de tipo B o curvas de hombro. Tal y como se observa en la Figura 15, este tipo de curvas de inactivación muestran un fenómeno de hombro inicial (shoulder) en la que una fracción de los microorganismos se mantienen constantes en los primeros instantes del tratamiento hasta un determinado punto a partir del cual se produce un descenso lineal de los mismos.

Este tipo de comportamiento en la inactivación puede deberse a diversos factores como por ejemplo, una mezcla inadecuada del desinfectante en la muestra, un retraso en la difusión del desinfectante a los puntos de acción bacterianos o a una resistencia inicial de los microorganismos al ataque del desinfectante. Por otro lado las curvas de tipo C o curvas con colas, presentan un comportamiento totalmente opuesto al descrito en las B. Estas curvas se caracterizan por una fase de inactivación lineal rápida seguida de una disminución lenta de la población bacteriana (Gyürek et al., 1998).

La Tabla 4 recoge los modelos matemáticos propuestos para describir las gráficas de inactivación obtenidas en el presente trabajo de investigación. En el Anexo VI se desarrolla con más detalle cada uno de los modelos matemáticos seleccionados.

Tabla 4. Modelos cinéticos de inactivación bacteriana aplicados.

Modelos cinéticos	Ecuaciones integradas	Coefficientes cinéticos	Referencias
Hom	$\text{Log}(N_t/N_0) = -k \cdot C^m \cdot t^m = -k_{ap} \cdot t^m$	k_{ap}, m	(Hom, 1972)
Bifásico	$\text{Log } N_t/N_0 = \text{Log}[P \cdot e^{-k_1 \cdot t} + (1 - P) \cdot e^{-k_2 \cdot t}]$	p, k_1, k_2	(Pruitt, et al., 2007)
Weibull	$\text{Log } N_t/N_0 = -(t/\delta)^p$	δ, p	(Mafart, et al., 2002)

Para calcular los coeficientes cinéticos de cada modelo y tratamiento se utiliza la herramienta Solver del programa Excel (Microsoft).

La calidad de los ajustes de los modelos a los datos experimentales obtenidos se evalúa mediante dos índices: el coeficiente de regresión (R) (Ecuación 27) y el error cuadrático medio (ECM) (Ecuación 28), y mediante la representación gráfica de los valores estimados frente a los obtenidos experimentalmente. El cálculo de estos parámetros, R y ECM, se realiza con el programa Excel (Microsoft).

$$R = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad [\text{Ecuación 27}]$$

$$ECM = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y)^2}{n}} \quad [\text{Ecuación 28}]$$

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Efecto de la interacción de los contaminantes estudiados

Los resultados obtenidos para conocer el efecto que tiene el compuesto orgánico escogido como sustancia modelo (cafeína) sobre la inactivación de las bacterias *Escherichia coli* y *Enterococcus sp* se presentan en la Figura 16.

Se analizan para ello el contenido de bacterias inicialmente, una hora después de haberle añadido 45 mg/l cafeína y tras 24 horas, sin aplicar ningún tratamiento.

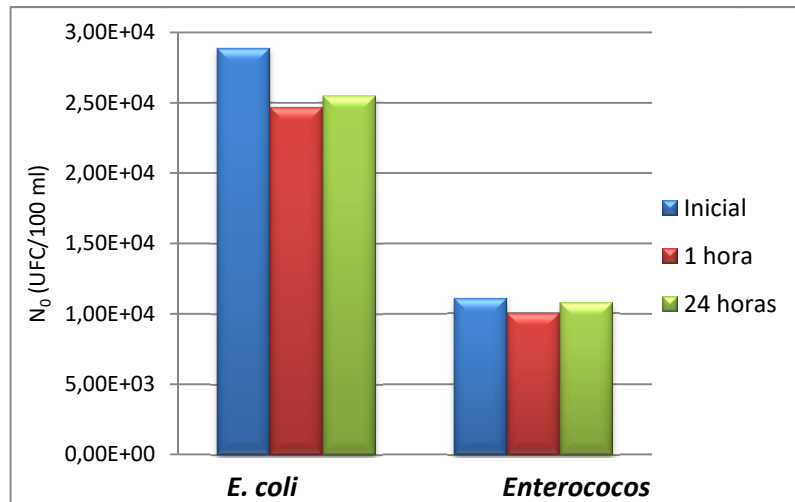


Figura 16. Efecto de la cafeína sobre *Escherichia coli* y *Enterococcus sp.* presentes en agua de salida de depuradora.

La diferencia entre el número de colonias presentes antes y después de añadir 45 mg/l de cafeína no difiere en gran medida, tal y como se muestra en la Figura 16, por lo que se asume que no hay un efecto significativo en la reducción al añadir este compuesto orgánico. Por ello, se realizan los posteriores experimentos de eliminación de bacterias en conjunto con cafeína.

4.2. Procesos electroquímicos

4.2.1. Estudio de la generación de las especies activas de cloro

Con el fin de conocer la capacidad del proceso electroquímico en la generación de especies activas del cloro a partir de cloruros, se realiza una serie de experimentos mediante el programa Statgraphics con el que se obtiene el Diseño de Experimentos para las 5 variables a estudiar. Las siguientes condiciones de operación son:

- Muestra: solución salina (SS)
- Volumen de muestra: 500 y 1000 ml
- Tiempo: 5 y 30 minutos
- Intensidad en la celda electroquímica: 12 y 25 mA/cm²
- Separación entre electrodos: 1,5 y 3 cm

- $[Cl^-]_0$: 100-400 mg/l. Concentraciones habitualmente presentes en efluentes de EDARs

Se realizan los experimentos en el orden indicado en el DDE y que aparece reflejado en la Tabla 5. Una vez realizado el tratamiento se procede a analizar el contenido en cloro activo mediante el método DPD detallado en el Apdo. 3.1.3.

La Tabla 5 muestra las condiciones de operación utilizadas y los resultados obtenidos.

Tabla 5. *Diseño de Experimentos para la generación de especies activas de cloro y sus correspondientes concentraciones calculadas.*

Volumen (ml)	Concentración (mgCl ⁻ /l)	Tiempo (min)	Intensidad (mA/cm ²)	Separación electrodos (cm)	Absorbancia	Concentración Cl ₂ (mg/l)
500	100	30	25	3	0,072	0,3
1000	400	30	25	3	0,412	1,7
1000	100	5	25	3	0,059	0,2
1000	100	5	25	1,5	0,089	0,3
1000	100	5	12	1,5	0,078	0,3
1000	400	5	12	1,5	1,209	7,4
500	100	30	25	1,5	0,147	0,6
500	400	30	12	3	1,116	6,8
500	400	5	12	3	0,572	2,8
500	400	30	12	1,5	0,848	48,1
1000	100	5	12	3	0,059	0,2
1000	100	30	12	1,5	0,516	2,4
500	100	30	12	3	0,044	0,1
500	100	5	12	1,5	0,08	0,3
1000	400	5	25	1,5	1,246	7,7
500	400	30	25	3	0,211	0,9
500	400	5	12	1,5	1,072	6,4
1000	400	30	25	1,5	0,968	56,8
1000	400	30	12	1,5	1,057	63,2
1000	100	30	25	1,5	0,529	2,5
1000	400	5	12	3	0,621	3,2
1000	100	30	12	3	0,205	0,9
500	100	5	12	3	0,056	0,2
500	400	5	25	3	0,749	4,1
500	100	5	25	3	0,041	0,2
1000	100	30	25	3	0,248	1,1
500	400	30	25	1,5	1,169	7,1
500	100	5	25	1,5	0,082	0,3
1000	400	30	12	3	0,57	2,8
500	100	30	12	1,5	0,49	2,2
1000	400	5	25	3	0,755	4,1
500	400	5	25	1,5	1,241	7,7

Tal y como se observa en la Tabla 5, las mayores concentraciones de cloro activo obtenidas se obtienen con concentraciones iniciales de 400 mg Cl⁻/l y con una separación de electrodos de 1,5 cm. Para esta misma concentración y separación de electrodos, dentro del rango de tiempo de tratamiento estudiado, se observa que las mayores concentraciones de especies activas de cloro generadas se obtienen con una duración de 30 minutos de tratamiento.

De la misma forma, las menores concentraciones de especies activas de cloro se obtienen cuando la concentración de cloruros inicial es de 100 mg/l, independientemente de la separación de electrodos, del volumen, del tiempo y de la intensidad.

RESULTADOS OBTENIDOS EN EL DISEÑO DE EXPERIMENTOS

En este análisis estadístico se puede ver la influencia que tienen sobre el factor respuesta las diferentes variables estudiadas (volumen de muestra, concentración inicial de cloruros, tiempo, intensidad de la celda electroquímica y separación de los electrodos), así como las interacciones entre ellas.

Diagrama de Pareto

En el Apartado 3.6 se explica el diagrama de Pareto en el que se considera que un efecto es significativo cuando sobrepasa la línea discontinua dibujada en el diagrama.

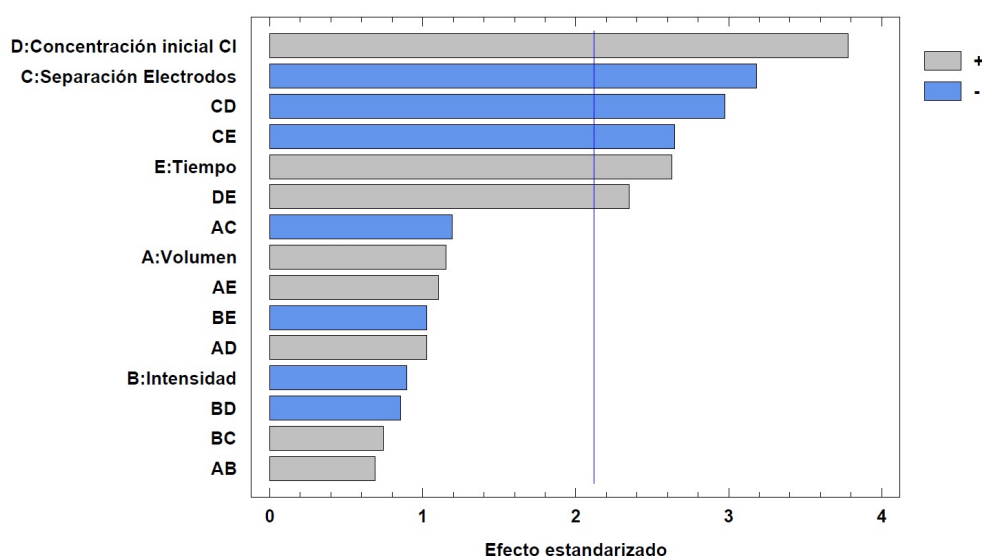


Figura 17. *Diagrama de Pareto de las variables estudiadas en procesos electroquímicos para la generación de especies activas de cloro.*

En la Figura 17 se observa que la variable más influyente es la concentración inicial de cloruros en el proceso. En menor medida pero también significativa, se encuentra la influencia de la separación de electrodos y la combinación de estas dos.

Les sigue de forma menos significativa la combinación de separación de los electrodos con el tiempo de tratamiento, el tiempo y la combinación de este con la concentración inicial de cloruros en la muestra a analizar.

El resto de variables y combinaciones son:

- Volumen de muestra junto a separación de electrodos
- Volumen de muestra
- Volumen de muestra junto a tiempo de tratamiento
- Intensidad junto a tiempo de tratamiento
- Volumen de muestra junto a concentración inicial de cloruros
- Intensidad
- Intensidad junto a concentración inicial de cloruros
- Intensidad junto a separación de electrodos
- Volumen de muestra junto a intensidad

Estas variables y combinaciones no sobrepasan la línea vertical por lo que se puede considerar que no tienen influencia significativa en la aplicación de este tipo de tratamiento.

Gráfica de efectos principales

La Figura 18 representa los efectos principales de las variables estudiadas sobre los experimentos para la generación de especies activas de cloro. La pendiente de la gráfica es indicativa de la importancia del efecto de la variable sobre el factor respuesta.

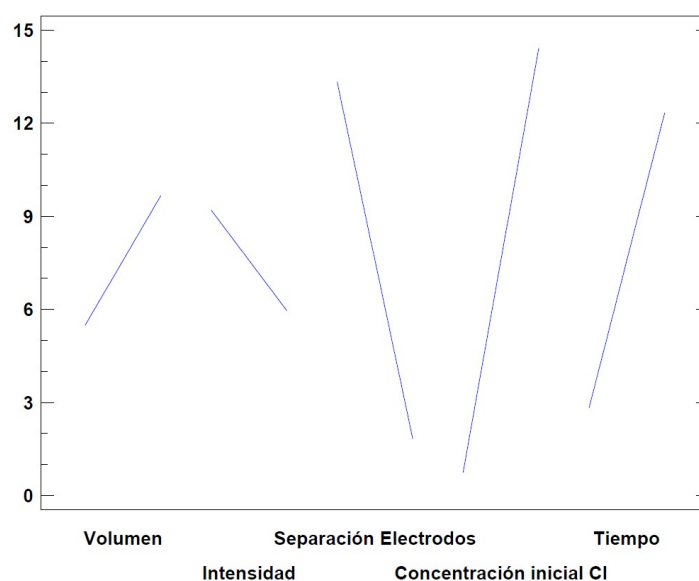


Figura 18. Gráfica de Efectos Principales de las cinco variables estudiadas en procesos electroquímicos.

Tal y como se observa en la anterior gráfica, las pendientes de la separación de electrodos y la concentración inicial de cloruros revelan que tienen un efecto muy significativo en el proceso de generación de cloro activo.

El tiempo, la intensidad y el volumen de muestra tienen un efecto positivo sobre la generación de especies activas de cloro aunque en menor medida en dichos experimentos. Otros investigadores obtienen como conclusión que la densidad de corriente aplicada es una de las variables más influyentes en el proceso electroquímico (Pardo Carranza, 2017).

Otros investigadores describen en su estudio que al aumentar la densidad de corriente aplicada aumenta la generación de cloro activo y por tanto disminuye la concentración de cloruros (S. Cotillas, 2015).

Interacción entre variables

Una vez determinada la influencia de cada una de las variables seleccionadas, se estudia su interacción (Figura 19). La interacción entre dos variables se considera importante cuando sus rectas se cortan o tienden a cortarse. En cambio si son paralelas se considera que no hay interacción entre ellas, como se explica en el Apdo. 3.6.

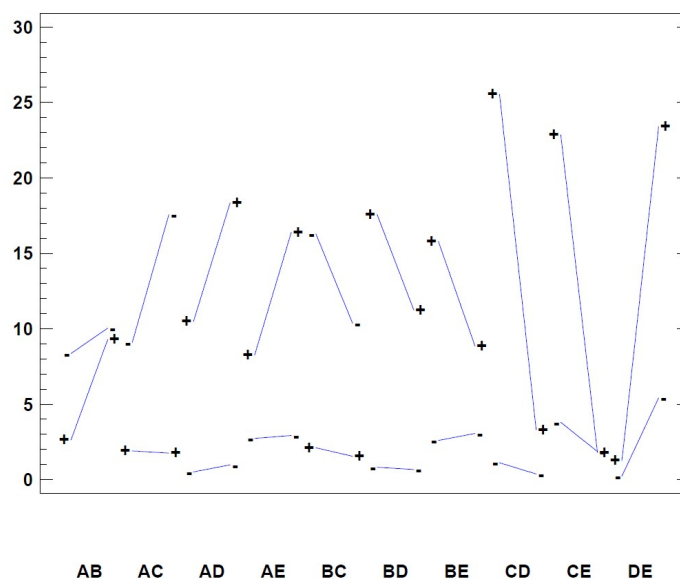


Figura 19. Gráfica de interacción entre variables en procesos electroquímicos para la generación de especies activas de cloro.

Por tanto, tal y como se puede ver en la Figura 19, las interacciones más relevantes se producen entre:

- AB: Volumen e intensidad
- CE: Separación entre electrodos y tiempo de tratamiento
- DE: Concentración inicial de cloruros y tiempo de tratamiento

Siendo estas dos últimas (CE y DE) las más relevantes como cabía esperar ya que la concentración inicial de Cl^- , la separación de electrodos y la combinación de ambas resultan ser las más influyentes tras la interpretación del Diagrama de Pareto.

Para poder tener una estimación de las especies activas de cloro (Cl_2) generadas partiendo de una concentración de cloruros (Cl^-) dada, se representa $[\text{Cl}^-]$ en el rango estudiado frente a los resultados obtenidos de $[\text{Cl}_2]$ tras la aplicación de los tratamientos electroquímicos bajo las siguientes condiciones fijadas (Figura 20):

- Tiempo: 5 minutos
- Separación de electrodos: 1,5 cm

Se tienen en cuenta los resultados obtenidos en todo el rango de volumen y de intensidad puesto que, como se observa en los resultados del DDE, no tienen influencia significativa en los tratamientos aplicados.

Los resultados obtenidos se ajustan a una expresión exponencial (Ecuación 29):

$$[\text{Cl}_2] \frac{\text{mg}}{\text{l}} = 0,106 \cdot e^{0,106 \cdot [\text{Cl}^-]} \quad [\text{Ecuación 29}]$$

4.2.2. Degradación de contaminantes emergentes y desinfección en aguas de salida de depuradora

Con el fin de conocer la capacidad del proceso electroquímico en la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes y de desinfección de efluentes de depuradora, se realizan una serie de experimentos con las siguientes condiciones de operación:

- Muestra: agua de salida de depuradora fortificada con cafeína tomada en la fecha: 05/06/2018 cuya caracterización se muestra en la Tabla 3.
- Volumen: 1l
- Intensidad: 12,5 mA/cm²
- Tiempo: 5 minutos
- Separación de electrodos: 1,5 cm

Como consecuencia de la aplicación del proceso en las condiciones operacionales indicadas, se estima que la concentración de cloro activo generado es de 1,6 mgCl₂/l a partir de una concentración inicial de cloruros de 259 mgCl⁻/l presente en la muestra. Dicha estimación se realiza utilizando el procedimiento descrito en el Apdo. 4.2.1 (Ecuación 29).

Para llevar a cabo el seguimiento del proceso se analizan *Escherichia coli*, *Enterococcus sp.* y Cl₂ residual, como parámetros indicadores en el post-tratamiento, es decir, a los 5, 10, 20 y 30 minutos de haber finalizado el tratamiento. También se analizan *Pseudomonas aeruginosa*, Coliformes totales, *Staphylococcus aureus* y cafeína 30 min después del tratamiento. Esto se realiza utilizando la metodología presentada en la sección 3 de esta memoria.

Se presentan en la Figura 20 los resultados obtenidos en **desinfección** de la muestra, es decir, reducción del número de colonias presentes en la muestra (eje "Y") de *Escherichia coli* y *Enterococcus sp.*

En el Eje "X" se representa el tiempo. De 0 a 5 min tiene lugar el tratamiento aplicado. A partir de 5 minutos tiene lugar el post-tratamiento (fuente apagada).

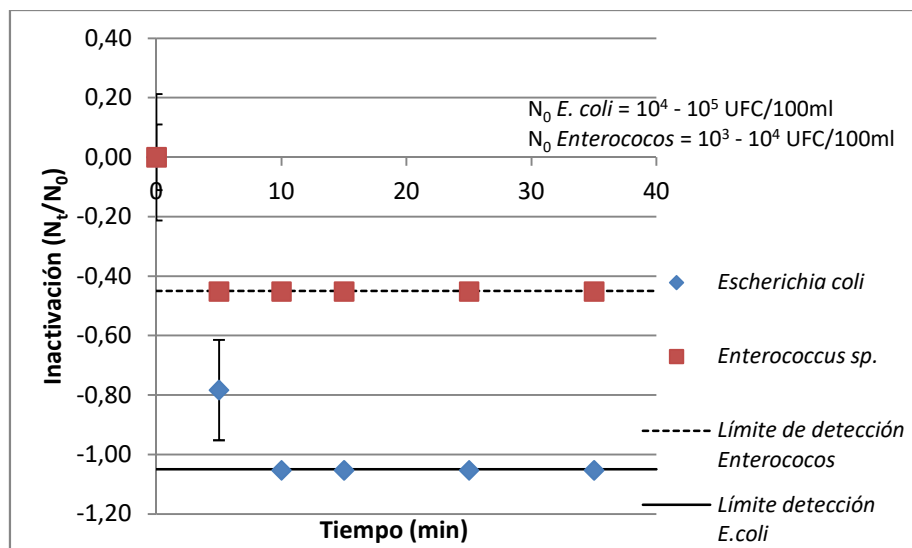


Figura 20. Inactivación mediante electrólisis de *Escherichia coli* y *Enterococcus sp.* del agua de salida de depuradora fortificada con cafeína. $[Cl_2]_0 = 1,6 \text{ mg/l}$.

Tal y como se observa en la Figura 20, en muchos de los casos se tienen menos de 3 unidades logarítmicas tras los tratamientos para cada una de las bacterias y por tanto la reducción es mayor que 1. La reducción de ambas bacterias se sitúa por debajo de sus respectivos límites de detección una vez finalizado el tratamiento. Además, la reducción de *E. coli* (Gram-negativa) es mayor que para el caso de *Enterococcus sp.* (Gram-positiva) pudiendo ser debido a su morfología tal y como se explica en el Apdo. 2.1.

Respecto a la generación de **especies activas de cloro** se presentan en la Figura 21 la concentración estimada de $[Cl_2]$ (Ecuación 29) y las concentraciones calculadas con las rectas de calibración (Ec. 22.1 y 22.2).

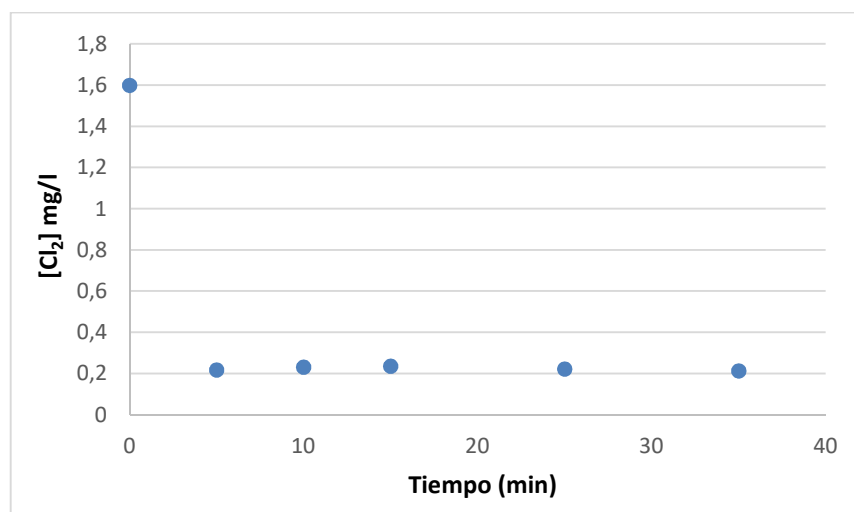


Figura 21. Concentración de especies activas de cloro generadas mediante electrólisis del agua de salida de depuradora fortificada con cafeína frente a tiempo. $[Cl_2]_0 = 1,6 \text{ mg/l}$.

En la Figura 21 se observa que durante el proceso electroquímico se produce una notable reducción en la concentración de $[Cl_2]$. Esto puede ser debido al consumo de éste por la eliminación de la cafeína y desinfección de la muestra.

En la Figura 22 se presentan los resultados obtenidos acerca de la inactivación de *Pseudomonas aeruginosa*, Coliformes totales y *Staphylococcus aureus* mediante el proceso electroquímico aplicado.

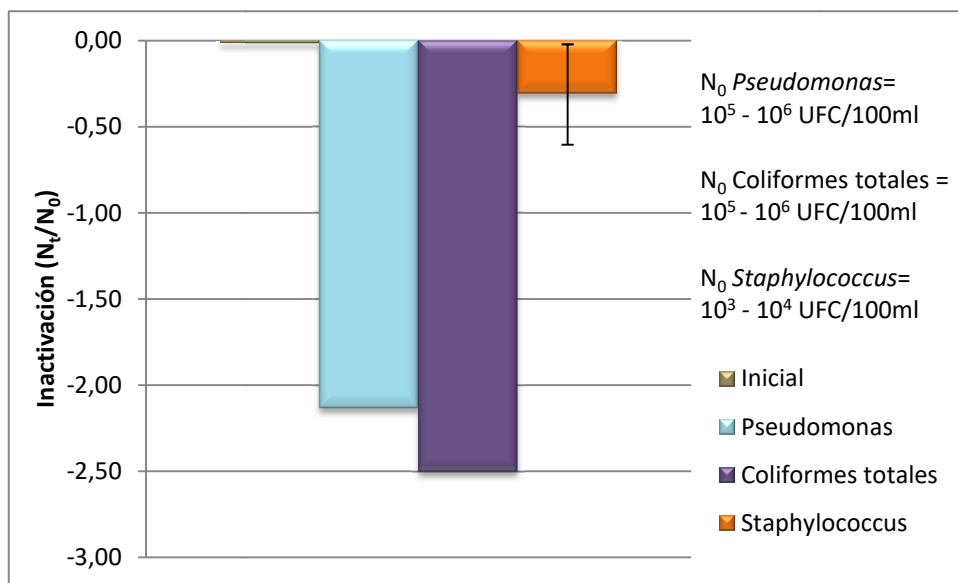


Figura 22. Inactivación mediante electrólisis de *Pseudomonas aeruginosa*, Coliformes totales y *Staphylococcus aureus* del agua de salida de depuradora fortificada con cafeína. $[Cl_2]_0 = 1,6$ mg/l.

Como se observa en la Figura 22, 30 minutos después del tratamiento se puede afirmar que hay menos de 3 unidades logarítmicas en la muestra y que por tanto la reducción es mayor que 1. Las reducciones alcanzadas son de 2,13 para *Pseudomonas aeruginosa* (Gram-negativa), de 2,50 para Coliformes totales (Gram-negativa) y de 0,31 en el caso de *Staphylococcus aureus* (Gram-positiva). Se observa una mayor reducción en las bacterias de morfología Gram-negativa que en el caso de las Gram-positiva.

El contenido inicial de **cafeína** en aguas de salida de depuradora es menor que el que se desea estudiar por lo que se añade este contaminante hasta una concentración aproximada de 45 mg/l y se vuelve a analizar tras la aplicación del tratamiento.

Se presenta en la Figura 23 la reducción de dicho contaminante al aplicar el tratamiento descrito:

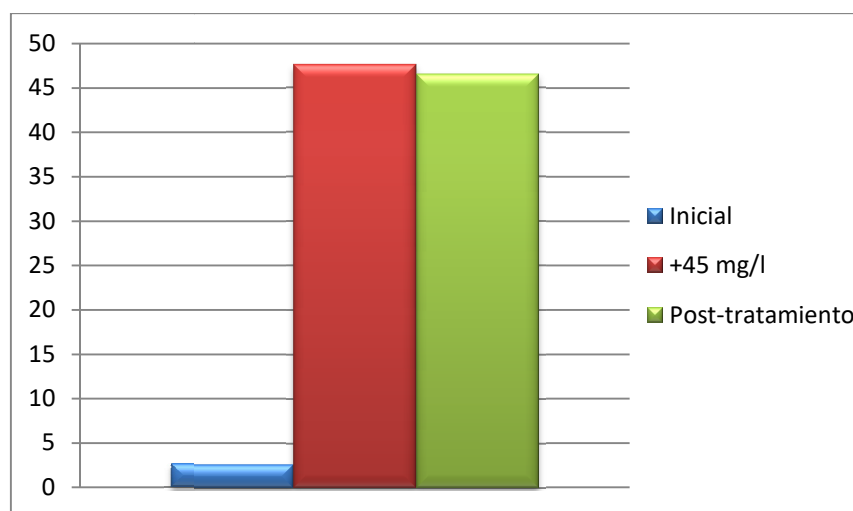


Figura 23. Degradación mediante electrólisis de cafeína del agua de salida de depuradora fortificada con cafeína. $[Cl_2]_0 = 1,6 \text{ mg/l}$.

De nuevo la degradación de cafeína en este tratamiento no es significativa, pasando de 47,6 mg/l a 46,5 mg/l, es decir, se obtiene un rendimiento de aproximadamente 2% (Ecuación 25).

Tal y como indican Cotillas et al. (2016) en sus estudios, la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes aumenta conforme aumenta el tiempo de tratamiento.

Con el fin de conocer la capacidad del proceso electroquímico en la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes y de desinfección de efluentes de depuradora, se realizan una serie de experimentos con las siguientes condiciones de operación:

- Muestra: agua de salida de depuradora fortificada con cafeína y bacterias tomada en las fechas: 25/06/2018 y 02/07/2018 cuyas caracterizaciones se muestran en la Tabla 3
- Volumen: 1l
- Intensidad: $12,5 \text{ mA/cm}^2$
- Tiempo: 5 minutos
- Separación de electrodos: 1,5 cm

Como consecuencia de la aplicación del proceso en las condiciones operacionales indicadas, se estima que la concentración de cloro activo generado es de $1,7 \text{ mgCl}_2/\text{l}$ a partir de una concentración inicial de cloruros de $260 \text{ mgCl}^-/\text{l}$ presente en la muestra tomada el 25/06/2018 y de $1,4 \text{ mgCl}_2/\text{l}$ a partir de una concentración inicial de cloruros de $245 \text{ mgCl}^-/\text{l}$ presente en la muestra tomada el 02/07/2018. Dicha estimación se realiza utilizando el procedimiento descrito en el Apdo. 4.2.1 (Ecuación 29).

Para llevar a cabo el seguimiento del proceso se analizan *Escherichia coli*, *Enterococcus sp.* y Cl_2 residual, como parámetros indicadores en el post-tratamiento, es decir, a los 5, 10, 20 y 30 minutos de haber finalizado el tratamiento. También se analiza la cafeína a los 30 minutos después del tratamiento. Esto se realiza utilizando la metodología presentada en la sección 3 de esta memoria.

Se presentan en la Figura 24 los resultados obtenidos en **desinfección** de la muestra con $[\text{Cl}_2]_0 = 1,7 \text{ mg/l}$, es decir, reducción del número de colonias presentes en la muestra (eje "Y") de los tipos de bacterias que se estudian.

En el Eje "X" se representa el tiempo. De 0 a 5 min tiene lugar el tratamiento aplicado. A partir de 5 minutos tiene lugar el post-tratamiento (fuente apagada).

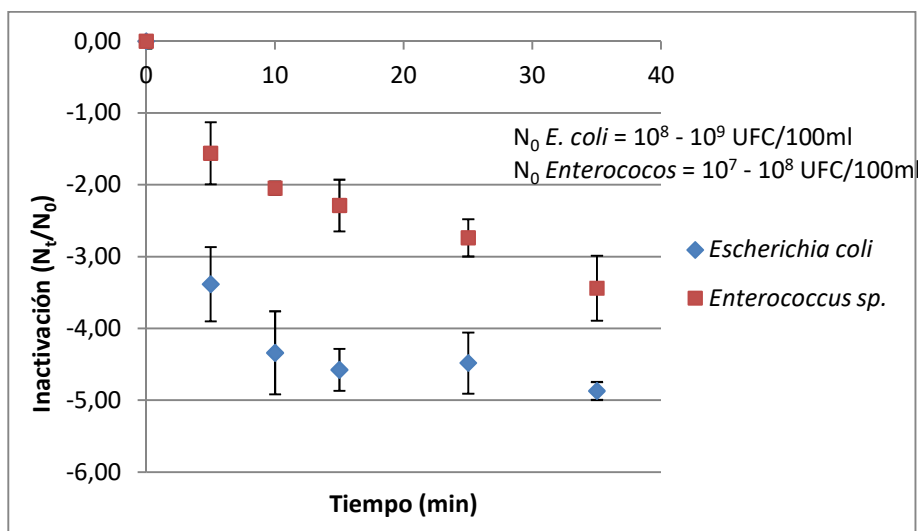


Figura 24. Inactivación mediante electrólisis de *Escherichia coli* y *Enterococcus sp.* del agua de salida de depuradora fortificada con cafeína y bacterias. $[\text{Cl}_2]_0 = 1,7 \text{ mg/l}$.

En la Figura 24 se observa que se produce una notable reducción de *Escherichia coli* y *Enterococcus sp.* En el post-tratamiento, se observa que el cloro activo sigue eliminando ambos tipos de bacterias. Se llega a conseguir una reducción tras 30 minutos de casi 5 unidades logarítmicas en el caso de *Escherichia coli* y en torno a 3 unidades logarítmicas en el caso de *Enterococcus sp.* La reducción en el caso de *Enterococcus sp.* (Gram-positiva) es menor que la de *E. coli* (Gram-negativa) pudiendo ser debido a su morfología tal y como se explica en el Apdo. 2.1.

Tal y como describen (Schaefer et al., 2015), la inactivación bacteriana aumenta conforme aumenta el tiempo de tratamiento así como al aumentar la densidad de corriente.

Respecto a la generación de **especies activas de cloro** se presentan en la Figura 25 la concentración estimada de $[\text{Cl}_2]$ (Ecuación 29) y las concentraciones calculadas con las rectas de calibración (Ec. 22.1 y 22.2).

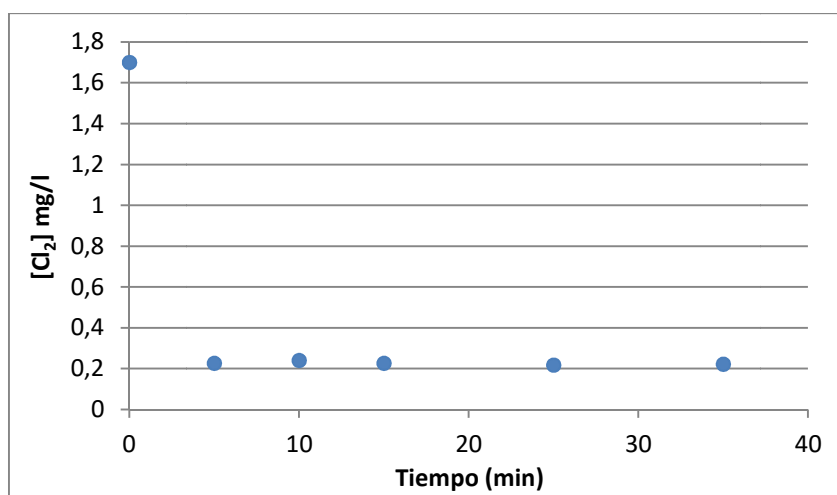


Figura 25. Concentración de especies activas de cloro generadas mediante electrólisis del agua de salida de depuradora fortificada con cafeína y bacterias frente a tiempo. $[Cl_2]_0 = 1,7 \text{ mg/l}$.

En la Figura 25 se observa que durante el proceso electroquímico se produce una notable reducción en la concentración de $[Cl_2]$. Esto puede ser debido al consumo de éste por la eliminación de la cafeína y desinfección de la muestra.

La desinfección usando ánodos DSA tiene lugar principalmente por la generación de especies activas del cloro a partir de los cloruros presentes en el agua a tratar. A bajas densidades de corriente, las especies activas del cloro se consumen al mismo tiempo que se generan (Schaefer et al., 2015).

El contenido inicial de **cafeína** en aguas de salida de depuradora es menor que el que se desea estudiar por lo que se añade este contaminante hasta una concentración aproximada de 45 mg/l y se vuelve a analizar tras la aplicación del tratamiento.

Se presenta en la Figura 26 la reducción de dicho contaminante al aplicar el tratamiento descrito:

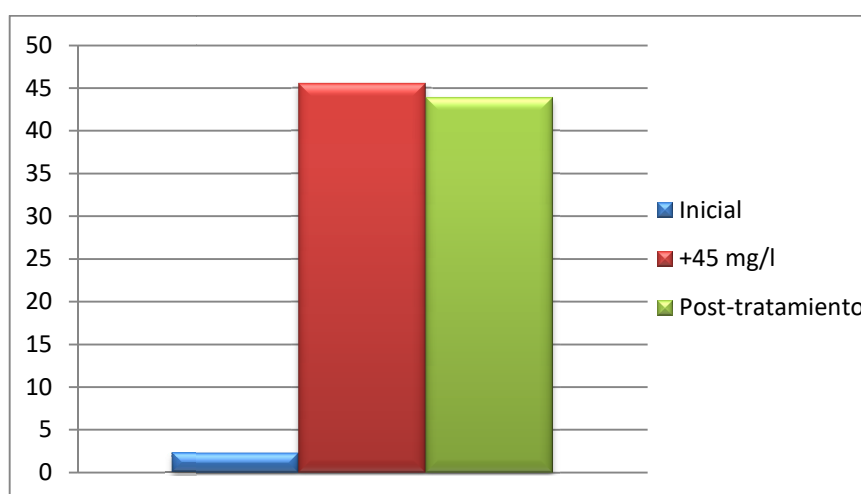


Figura 26. Degradación de cafeína del agua de salida de depuradora fortificada con cafeína y bacterias. $[Cl_2]_0 = 1,7 \text{ mg/l}$.

Se puede observar que la reducción de cafeína no es significativa en este tratamiento ya que de 45,5 mg/l pasa a ser de 43,9 mg/l, es decir, se obtiene un rendimiento de aproximadamente 4% (Ecuación 25).

Otros investigadores obtienen que la carga eléctrica (Ah/l) necesaria para alcanzar la degradación completa de la cafeína depende principalmente de la concentración inicial de este contaminante (Martín de Vidales et al., 2015).

Se presentan en la Figura 27 los resultados obtenidos en **desinfección** de la muestra con $[Cl_2]_0 = 1,4$ mg/l, es decir, reducción del número de colonias presentes en la muestra (eje "Y") de *Escherichia coli* y *Enterococcus sp.*

En el Eje "X" se representa el tiempo. De 0 a 5 min tiene lugar el tratamiento aplicado. A partir de 5 minutos tiene lugar el post-tratamiento (fuente apagada).

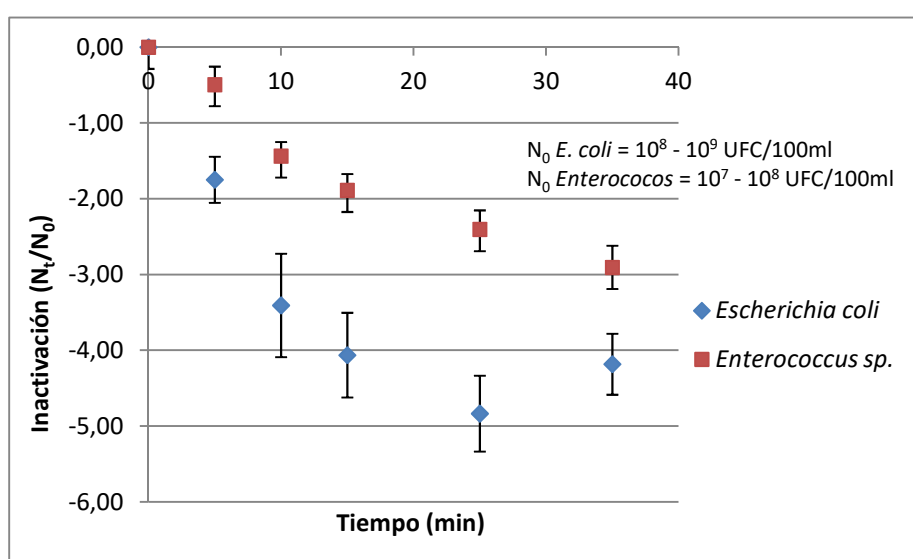


Figura 27. Inactivación mediante electrólisis de *Escherichia coli* y *Enterococcus sp.* del agua de salida de depuradora fortificada con cafeína y bacterias. $[Cl_2]_0 = 1,4$ mg/l.

En la Figura 27 se observa que se produce una notable reducción de *Escherichia coli* y *Enterococcus sp.* En el post-tratamiento, se observa que el cloro activo sigue eliminando ambos tipos de bacterias. Se llega a conseguir una reducción tras 30 minutos de casi 5 unidades logarítmicas en el caso de *Escherichia coli* y en torno a 3 unidades logarítmicas en el caso de *Enterococcus sp.* La reducción en el caso de *Enterococcus sp.* (Gram-positiva) es menor que la de *E. coli* (Gram-negativa) pudiendo ser debido a su morfología tal y como se explica en el Apdo. 2.1.

A mayores densidades de corriente se obtiene mayor desinfección (Pardo Carranza, 2017), pudiendo concretar que para esta finalidad se requiere densidades de corriente superiores a 10 mA/cm^2 .

Respecto a la generación de **especies activas de cloro** se presentan en la Figura 28 la concentración estimada de $[Cl_2]$ (Ecuación 29) y las concentraciones calculadas con las rectas de calibración (Ec. 22.1 y 22.2).

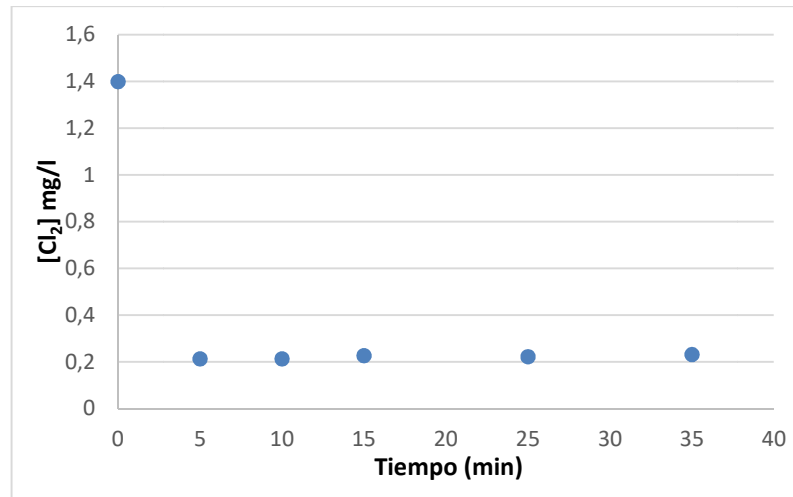


Figura 28. Concentración de especies activas de cloro generadas mediante electrólisis del agua de salida de depuradora fortificada con cafeína y bacterias frente a tiempo. $[Cl_2]_0 = 1,4 \text{ mg/l}$.

En la Figura 28 se observa que durante el proceso electroquímico se produce una notable reducción en la concentración de $[Cl_2]$. Esto puede ser debido al consumo de éste por la eliminación de la cafeína y desinfección de la muestra ya que otros investigadores (Rubí-Juárez et al., 2016) determinan que la eliminación de contaminantes provoca un consumo de los oxidantes generados.

En la Figura 29 se presentan los resultados obtenidos acerca de la inactivación de *Pseudomonas aeruginosa*, Coliformes totales y *Staphylococcus aureus* mediante el proceso electroquímico aplicado.

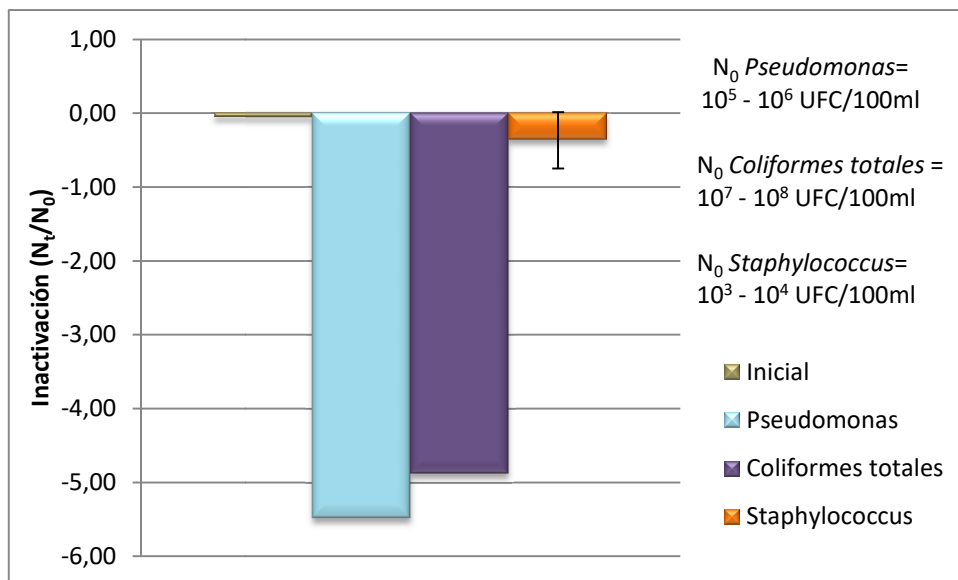


Figura 29. Inactivación mediante electrólisis de *Pseudomonas aeruginosa*, Coliformes totales y *Staphylococcus aureus* del agua de salida de depuradora fortificada con cafeína y bacterias. $[Cl_2]_0 = 1,4 \text{ mg/l}$.

Como se observa en la Figura 29, 30 minutos después del tratamiento se puede afirmar que hay menos de 3 unidades logarítmicas en la muestra y que por tanto la reducción es mayor que 1. Las reducciones alcanzadas son de 5,48 para *Pseudomonas aeruginosa* (Gram-negativa), de 4,87 para Coliformes totales (Gram-negativa) y de 0,36 en el caso de *Staphylococcus aureus* (Gram-positiva). Se observa una mayor reducción en las bacterias de morfología Gram-negativa que en el caso de las Gram-positiva.

El contenido inicial de **cafeína** en aguas de salida de depuradora es menor que el que se desea estudiar por lo que se añade este contaminante hasta una concentración aproximada de 45 mg/l y se vuelve a analizar tras la aplicación del tratamiento.

Se presenta en la Figura 30 la reducción de dicho contaminante al aplicar el tratamiento descrito:

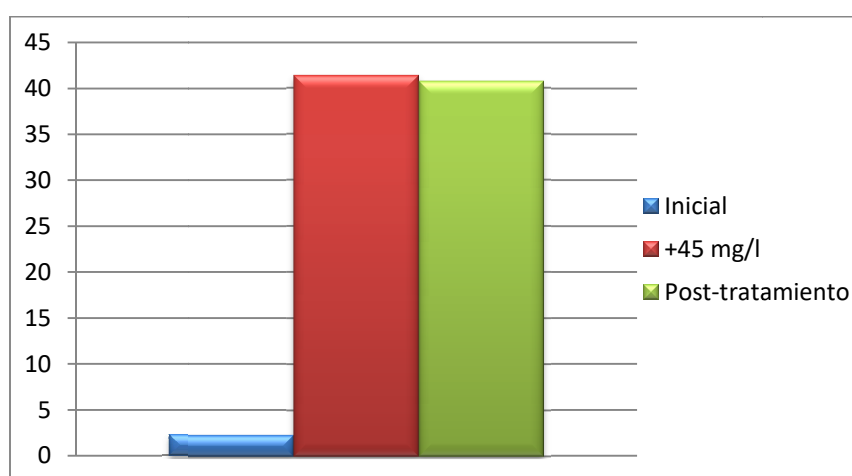


Figura 30. Degradación de cafeína del agua de salida de depuradora fortificada con cafeína y bacterias. $[Cl_2]_0 = 1,4 \text{ mg/l}$.

De la misma forma que antes, la degradación de cafeína en este tratamiento no es significativa, pasando de 41,4 mg/l a 40,7 mg/l, es decir, se obtiene un rendimiento de aproximadamente 2% (Ecuación 25).

Tal y como muestran Sáez et al. (2014) en sus estudios, en el proceso electroquímico se obtienen buenos resultados en cuanto a desinfección de cafeína para tiempos muy elevados consiguiendo porcentajes de reducción del 90%.

Con el fin de conocer la capacidad del proceso electroquímico en la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes debido a que la degradación de cafeína en conjunto con las bacterias estudiadas no resulta significativa, se realizan una serie de experimentos con las siguientes condiciones de operación:

- Muestra: solución salina fortificada con cafeína
- Volumen: 1l
- Intensidad: $12,5 \text{ mA/cm}^2$
- Tiempo: 5 minutos
- Separación de electrodos: 1,5 cm

- $[\text{Cl}^-]_0$: 100-400 mg/l. Concentraciones habitualmente presentes en efluentes de EDARs

Como consecuencia de la aplicación del proceso en las condiciones operacionales indicadas, se estima la concentración de cloro activo generado utilizando el procedimiento descrito en el Apdo. 4.2.1 (Ecuación 29) para cada concentración inicial de cloruros estudiada es:

- 7,4 mgCl₂/l a partir de una concentración inicial de cloruros de 400 mgCl⁻/l
- 0,9 mgCl₂/l a partir de una concentración inicial de cloruros de 200 mgCl⁻/l
- 0,5 mgCl₂/l a partir de una concentración inicial de cloruros de 150 mgCl⁻/l
- 0,3 mgCl₂/l a partir de una concentración inicial de cloruros de 100 mgCl⁻/l

Los resultados obtenidos para cada concentración inicial de cloruros son los siguientes:

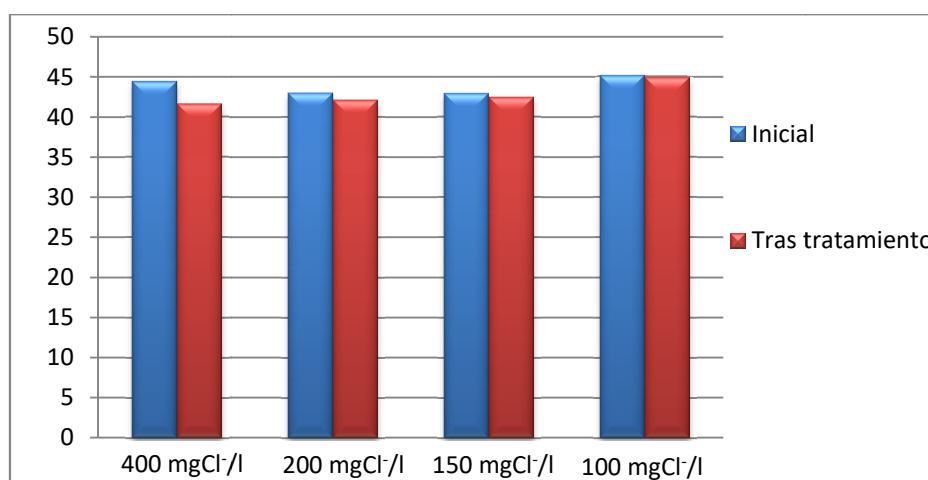


Figura 31. Reducción de cafeína mediante procesos electroquímicos partiendo de diferentes concentraciones de cloruros.

Tal y como se puede observar en la Figura 31, la mayor reducción de cafeína se produce cuando la concentración inicial de cloruros es de 400 mg Cl⁻/l. Dicha reducción es menor conforme se parte de concentraciones de cloruros menores, resultando la menos significativa cuando se realiza el experimento con 100 mg Cl⁻/l. En general, no se produce una reducción significativa en ninguno de los casos.

Esta misma conclusión se obtiene en otros estudios (Pardo Carranza, 2017), donde a mayor concentración de electrolito (NaCl) se consigue mayor porcentaje de reducción de cafeína. Donde además para tiempos menores de 10 minutos se observa que el porcentaje de reducción de cafeína disminuye notablemente.

4.2.3. Modelización cinética

En este estudio de modelización cinética se analizan los resultados obtenidos en las muestras tomadas el 25/06/2018 y el 02/07/2018. Como ya se explica en el Apartado 3.2.3, son muestras de agua de salida de depuradora fortificadas con *Escherichia coli*, *Enterococcus sp.* y cafeína. Para ello se realiza una media de los datos obtenidos para cada tiempo y muestra.

Los datos experimentales de las curvas de inactivación de *E. coli* y *Enterococcus sp.* obtenidas en los tratamientos aplicados, se analizan mediante tres modelos matemáticos: modelo de Hom, modelo bifásico y modelo de Weibull. En el Anexo VI se explican con detalle estos modelos.

Las Tablas 6 y 7 recogen los valores de los parámetros cinéticos obtenidos tras aplicar los modelos seleccionados sobre las curvas de inactivación de *E. coli* y *Enterococcus sp.* Se incluye también el ajuste de cada uno de los modelos mediante el coeficiente de regresión (R) y el error cuadrático medio (ECM).

Los índices ECM y R y la representación de los valores observados y de los valores estimados mediante los diferentes modelos (ver Anexo VI) indican, en general, una buena adecuación de los tres modelos a los valores experimentales de inactivación tanto de *Escherichia coli* como de *Enterococcus sp.*

Tabla 6. Parámetros cinéticos de la inactivación de *Escherichia coli*.

Modelo	Parámetros	Electrólisis
Hom	k_{ap} ($\text{min}^{-1} \cdot \text{W} \cdot \text{m}^{-2}$)	2,433
	m	0,202
	ECM	0,155
	R	0,978
Bifásico	P	0,999
	k_1	1,211
	k_2	0,142
	ECM	0,135
	R	0,982
Weibull	δ	0,00001
	p	0,102
	ECM	0,199
	R	0,951

Tabla 7. Parámetros cinéticos de la inactivación de *Enterococcus sp.*

Modelo	Parámetros	Electrólisis
Hom	k_{ap} ($\text{min}^{-1} \cdot \text{W} \cdot \text{m}^{-2}$)	0,549
	m	0,493
	ECM	0,063
	R	0,997
Bifásico	P	0,782
	k_1	0,202
	k_2	0,266
	ECM	0,405
	R	0,937
Weibull	δ	0,748
	p	0,300
	ECM	0,313
	R	0,952

Según el modelo de Hom (Tablas 6 y 7), la constante aparente en el caso de *Escherichia coli* es mayor que para *Enterococcus sp.*, puesto que en la primera la inactivación es más rápida. El parámetro m es menor que la unidad para ambas bacterias, lo que indica que las curvas son cóncavas y pueden presentar el efecto de cola (ver Figura 15).

El modelo bifásico resulta tener buen ajuste en el caso de *Escherichia coli* obteniendo unas constantes k_1 y k_2 diferentes entre sí, lo cual indica que puede haber dos poblaciones con resistencias distintas de este tipo de bacteria al tratamiento electroquímico aplicado. Para el caso de inactivación de *Enterococcus sp.*, este modelo no resulta ser adecuado puesto que k_1 y k_2 son prácticamente iguales, lo que indica que no hay dos poblaciones con diferentes resistencias al tratamiento.

En el modelo de Weibull, el parámetro de escala (δ), indica el tiempo necesario para reducir el primer ciclo logarítmico decimal, lo que da una idea de la resistencia de las bacterias al tratamiento en cada uno de los casos estudiados. El bajo valor de este parámetro en la inactivación de *Escherichia coli* y *Enterococcus sp.* indica baja resistencia de estas bacterias al tratamiento electroquímico aplicado. El parámetro p es menor que la unidad para ambas bacterias, indicando que la curva es cóncava.

De forma gráfica se presentan en las Figuras 32 y 33 los ajustes de los modelos para ambas bacterias estudiadas:

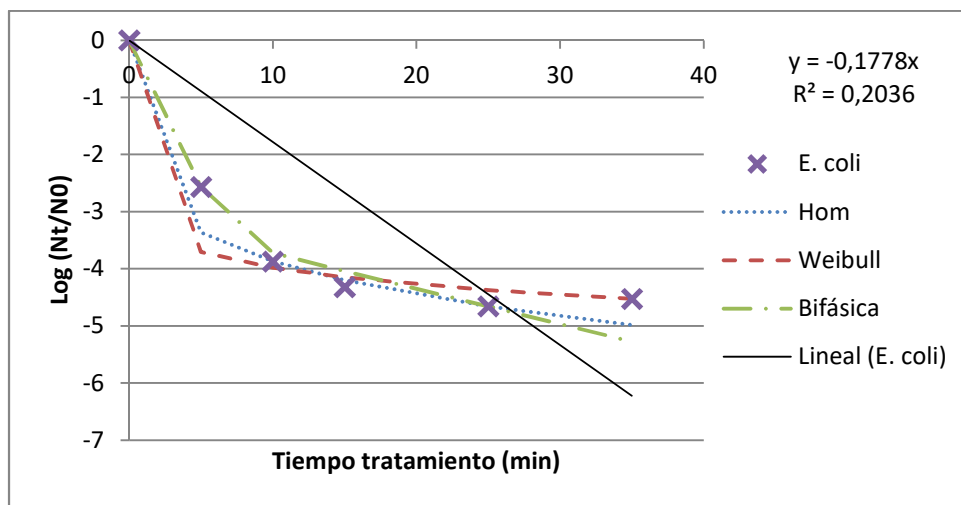


Figura 32. Ajuste cinético de cada modelo para *Escherichia coli*.

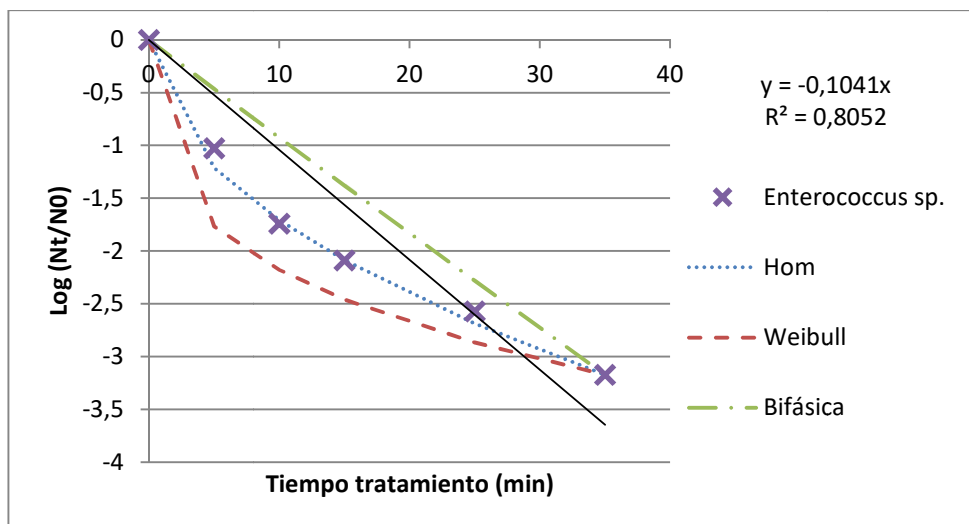


Figura 33. Ajuste cinético de cada modelo para *Enterococcus sp.*

En el caso de *E. coli* (Figura 32) se observa que la curva de los modelos de Hom y Bifásico se ajustan bien a la curva de esta bacteria. Mientras que en el caso de *Enterococcus sp.* (Figura 33) el modelo que mejor se ajusta es el de Hom. Estos resultados también se obtienen en (Ungría, et al., 2015). Sin embargo, en dicho trabajo el modelo de Hom no se ajusta a la curva de *E. coli*.

4.3. Tratamientos combinados de procesos electroquímicos y fotocatalíticos

Debido a que la disminución en la concentración de cafeína no es significativa, se realiza un tratamiento combinado del proceso electroquímico empleado y de fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio (TiO_2). Se muestran a continuación los resultados obtenidos en cada una de las dos combinaciones.

Los análisis de degradación de cafeína y de desinfección se realizan antes del primer tratamiento, después del primero y al final del segundo. Por ejemplo, para la primera secuencia se sigue el esquema presentado en la Figura 34:

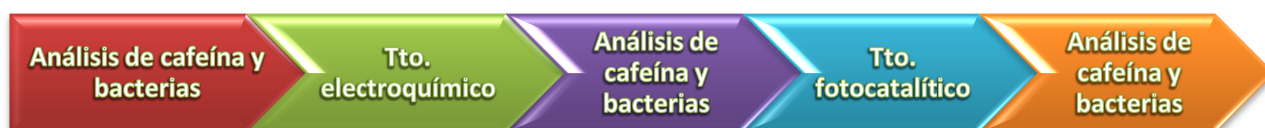


Figura 34. Esquema del proceso seguido en los experimentos combinados de proceso electroquímico y fotocatalisis.

La eficacia de los tratamientos sobre la degradación de cafeína se evalúa mediante la Ecuación 25 y sobre la desinfección con la Ecuación 26.

4.3.1. Secuenciación de procesos: electroquímicos y fotocatalíticos

Con el fin de conocer la capacidad del proceso electroquímico en combinación con el fotocatalítico en la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes y de desinfección de efluentes de depuradora, se realizan una serie de experimentos con las siguientes condiciones de operación:

- Muestra: agua de salida de depuradora fortificada con bacterias y cafeína tomada en la fecha: 05/06/2018 cuya caracterización se muestra en la Tabla 3
- Cloro activo generado: 1,6 mgCl₂/l, calculado con la Ecuación 29 (Apdo 4.2.1) a partir de una concentración de cloruros presente en la muestra de 259 mg/l
- Tratamiento electroquímico:
 - Volumen: 1l
 - Intensidad: 12,5 mA/cm²
 - Tiempo: 5 minutos
 - Separación de electrodos: 1,5 cm
- Tratamiento fotocatalítico:
 - Intensidad de irradiación: 500 W/m²
 - Dosis de TiO₂: 1 g/l
 - Tiempo de tratamiento: 1 hora

Para llevar a cabo el seguimiento del proceso se analizan *Escherichia coli*, *Enterococcus sp.* y cafeína tal y como se muestra en la Figura 34. Esto se realiza utilizando la metodología presentada en la sección 3 de esta memoria.

Se presentan en las Figura 35 y 36 los resultados obtenidos en **desinfección** de la muestra, es decir, reducción del número de colonias presentes en ésta:

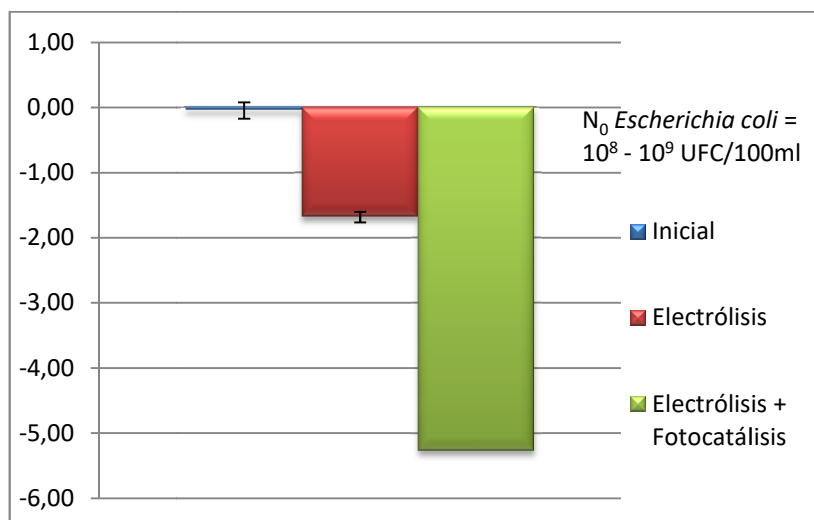


Figura 35. Inactivación de *Escherichia coli* de agua de salida de depuradora fortificada con cafeína y bacterias en el tratamiento combinado de electrólisis y fotocátalisis heterogénea con TiO₂. [Cl₂]=1,6 mg/l.

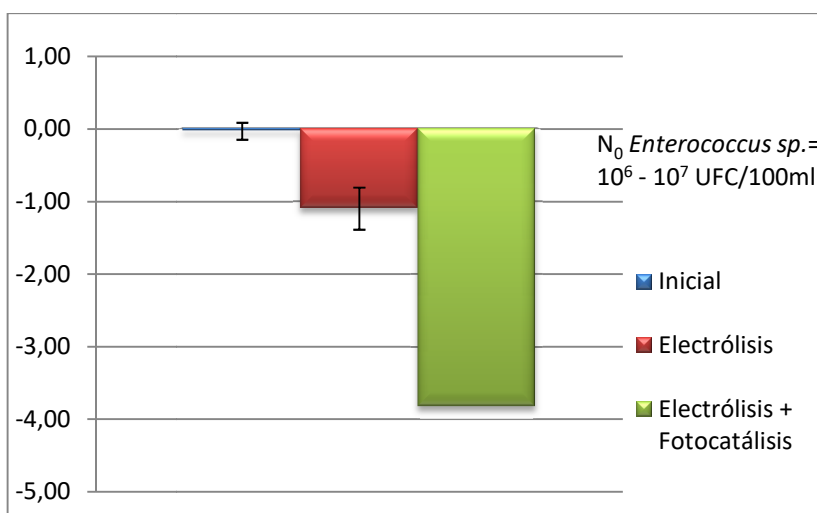


Figura 36. Inactivación de *Enterococcus* sp. de agua de salida de depuradora fortificada con cafeína y bacterias en el tratamiento combinado de electrólisis y fotocátalisis heterogénea con TiO_2 . $[Cl_2]=1,6$ mg/l.

Tal y como se observa en las Figuras 35 y 36, tras la aplicación del proceso electroquímico se obtiene una reducción de casi 2 unidades logarítmicas para *Escherichia coli* y de aproximadamente 1 para *Enterococcus* sp. Tras el tratamiento fotocatalítico se obtiene una reducción de aproximadamente 5 unidades logarítmicas para las primeras y de casi 4 para las segundas. Por tanto, el tratamiento combinado da resultados significativos en cuanto a desinfección.

En la Figura 37 se presenta el contenido inicial en cafeína de las aguas de salida de depuradora a tratar y la reducción de concentración de este contaminante tras añadir a la muestra la concentración de 45 mg/l.

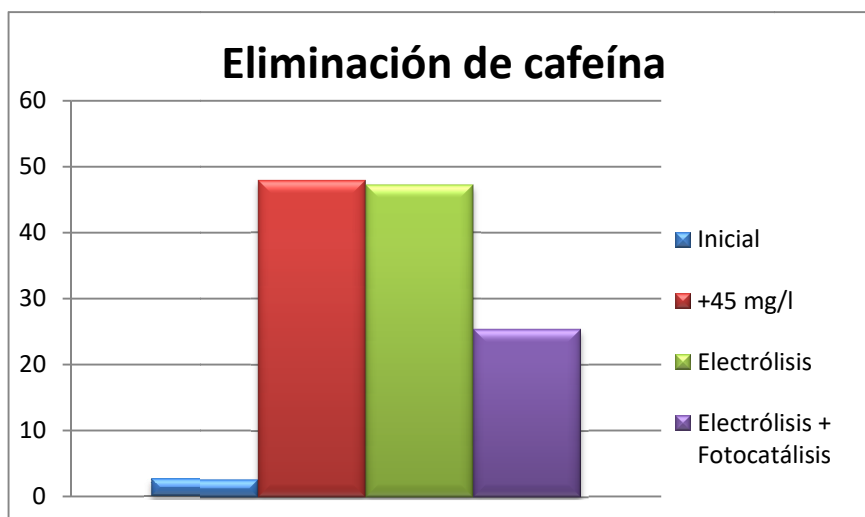


Figura 37. Concentración de cafeína inicialmente y tras añadir 45 mg/l en la muestra de agua de salida de depuradora fortificada con cafeína y bacterias, y su reducción tras tratamientos. $[Cl_2]=1,6$ mg/l.

Tal y como se observa en la Figura 37, la reducción de la concentración de cafeína no es significativa tras la aplicación del tratamiento electroquímico obteniendo un rendimiento del 1% (Ecuación 25). Sin embargo, se consigue una mayor reducción tras la aplicación del proceso fotocatalítico alcanzando un rendimiento del 47%.

Otros investigadores (Rubí-Juárez et al., 2016) concluyen que el uso de irradiación UV en combinación con procesos electroquímicos degradan contaminantes persistentes sin importar la densidad de corriente aplicada.

4.3.2. Secuenciación de procesos: fotocatalíticos y electroquímicos

Con el fin de conocer la capacidad del proceso fotocatalítico en combinación con el electroquímico en la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes y de desinfección de efluentes de depuradora, se realizan una serie de experimentos con las siguientes condiciones de operación:

- Muestra: agua de salida de depuradora fortificada con cafeína tomada en la fecha: 11/07/2018 cuya caracterización se muestra en la Tabla 3
- Cloro activo generado: 2,3 mgCl₂/l, calculado con la Ecuación 29 (Apdo 4.2.1) a partir de una concentración de cloruros presente en la muestra de 289 mg/l
- Tratamiento fotocatalítico:
 - Intensidad de irradiación: 500 W/m²
 - Dosis de TiO₂: 1 g/l
 - Tiempo de tratamiento: 1 hora
- Tratamiento electroquímico:
 - Volumen: 1l
 - Intensidad: 12,5 mA/cm²
 - Tiempo: 5 minutos
 - Separación de electrodos: 1,5 cm

Para llevar a cabo el seguimiento del proceso se analizan *Escherichia coli*, *Enterococcus sp.* y cafeína tal y como se muestra en la Figura 34. Esto se realiza utilizando la metodología presentada en la sección 3 de esta memoria.

Se presentan en las Figuras 38 y 39 los resultados obtenidos en **desinfección** de la muestra, es decir, reducción del número de colonias presentes en ésta:

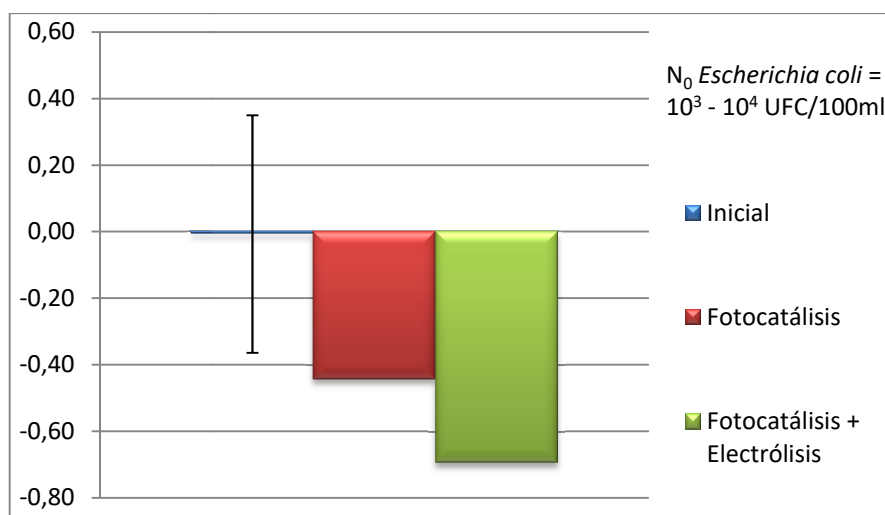


Figura 38. Inactivación de *Escherichia coli* de agua de salida de depuradora fortificada con cafeína en el tratamiento combinado de fotocatalísis heterogénea con TiO_2 y electrólisis. $[\text{Cl}_2]=2,3 \text{ mg/l}$.

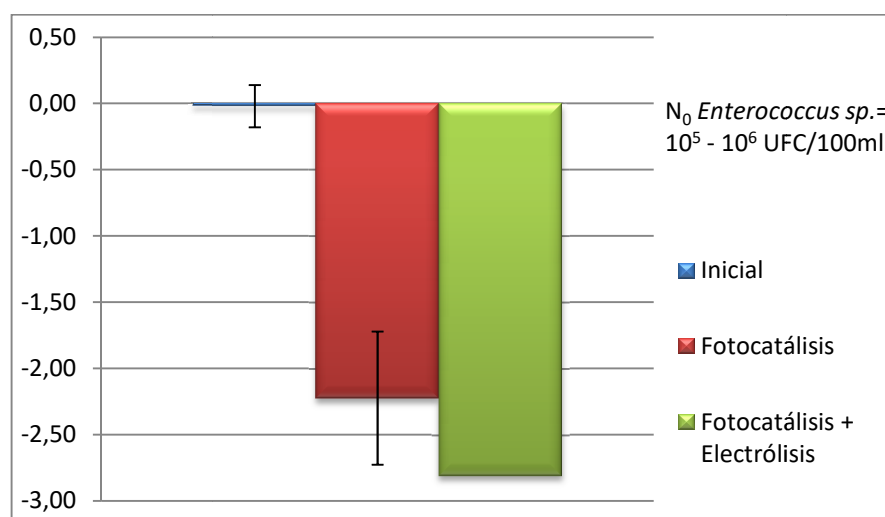


Figura 39. Inactivación de *Enterococcus sp.* de agua de salida de depuradora fortificada con cafeína en el tratamiento combinado de fotocatalísis heterogénea con TiO_2 y electrólisis. $[\text{Cl}_2]=2,3 \text{ mg/l}$.

Tal y como se observa en las Figuras 38 y 39, se produce una reducción tras el tratamiento de fotocatalísis de menos de 1 unidad logarítmica para *Escherichia coli* y de aproximadamente 2 para *Enterococcus sp.* Tras los 5 min de la aplicación del proceso electroquímico la reducción de las primeras sigue siendo inferior a 1 unidad logarítmica y la de las segundas, inferior a 3 unidades logarítmicas. La reducción de ambas bacterias se sitúa por debajo de sus respectivos límites de detección una vez finalizado el segundo tratamiento.

En la Figura 40 se presenta el contenido inicial en cafeína de las aguas de salida de depuradora a tratar y la reducción de concentración de este contaminante tras añadir a la muestra la concentración de 45 mg/l.

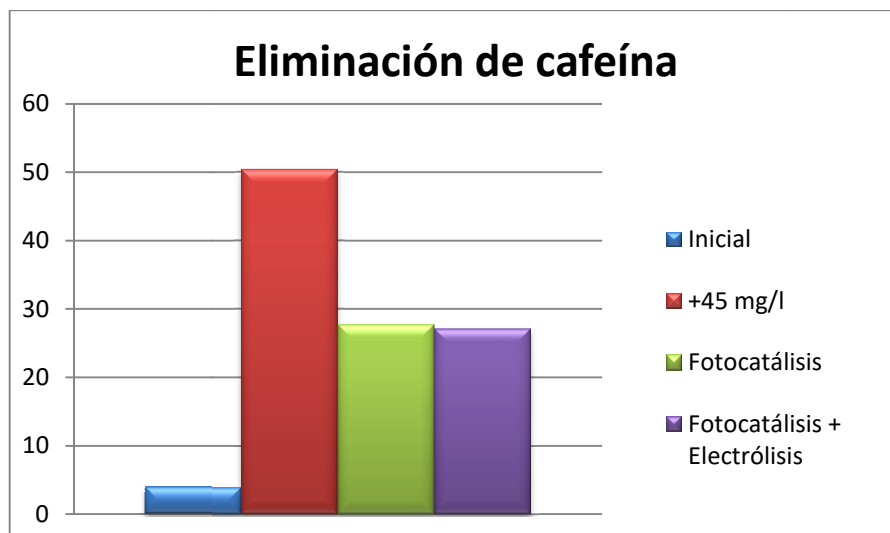


Figura 40. *Concentración de cafeína inicialmente y tras añadir 45 mg/l en la muestra de agua de salida de depuradora, y su reducción tras tratamientos.*

Tal y como se observa en la Figura 40, la reducción de la concentración de cafeína es más significativa tras la aplicación del tratamiento fotocatalítico alcanzando un rendimiento del 45% (Ecuación 25). Sin embargo, tras la aplicación del proceso electrolítico la degradación es mucho menor, obteniendo un rendimiento del 2%.

Algunos investigadores determinan que el efecto combinado de la irradiación UV y de procesos electroquímicos es más eficiente que la aplicación de estos procesos por separado (Cotillas et al., 2016).

4.4. Dimensionamiento del tratamiento a escala piloto y análisis de costes

4.4.1. Dimensionamiento de las etapas del tratamiento combinado

Para la eliminación del compuesto orgánico escogido como modelo en este trabajo (cafeína) y la inactivación bacteriana de aguas de salida de depuradora, se propone un tratamiento semicontinuo que combina los dos procesos estudiados: proceso fotocatalítico y proceso electroquímico.

En primer lugar se aplica el tratamiento fotocatalítico, donde también se reduce la materia orgánica y en segundo lugar la etapa electroquímica. Así, el cloro residual generado durante la electrólisis puede seguir actuando sobre el agua tratada. Además, el porcentaje de reducción alcanzado en otros estudios (Escuadra et al., 2011) es cercano a 100% aplicando un tratamiento fotocatalítico de dos horas aplicando 500 W/m^2 de intensidad de irradiación y el catalizador empleado es efectivo para realizar dicho tratamiento en semicontinuo.

Esta planta piloto consta de dos reactores fototubulares iguales con capacidad de 17 l para la etapa fotocatalítica que trabajan en continuo mediante cargas que se realizan en discontinuo. Se llena uno de los reactores fototubulares con agua de salida de depuradora y se aplica el tratamiento fotocatalítico con las siguientes condiciones de operación:

- Volumen: 17 l
- Intensidad de irradiación: 500 W/m²
- Dosis de TiO₂: 1 g/l, es decir, 170 ml de catalizador
- Tiempo de tratamiento estimado: 3,5 horas (1 hora de tratamiento en la cámara solar se estima que equivalen a 3,5 horas en el reactor fototubular)

Tras este tratamiento se deja decantar el agua tratada durante 4 horas y se descarga por gravedad en el reactor electroquímico. En la Figura 41 se representa esta primera parte del ciclo (1). Las condiciones de operación de esta segunda etapa son:

- Volumen: 17 l
- Tiempo de tratamiento estimado: 5 minutos (0,083 horas)
- Intensidad: 12 mA/cm²
- Concentración inicial de cloruros: viene definida por la muestra a tratar
- Separación entre electrodos: 1,5 cm

Estas condiciones se fijan a partir de las conclusiones obtenidas en el Apdo. 4.2.1 del estudio de generación de especies de cloro activo, teniendo en cuenta que la intensidad no influye en gran medida en el tratamiento (para el rango estudiado), así como el volumen. El tiempo se fija en 5 minutos igual que en los experimentos realizados. Para tratar en este tiempo 17 l se emplean 6 electrodos, es decir, resultan necesarias 3 fuentes de alimentación (Apdo. 3.3.1).

En este segundo periodo, 2 en la Figura 41, (4 horas de decantación + 0,5 horas de descarga + 0,083 horas tratamiento electroquímico) se llena el segundo reactor tubular y se aplica el tratamiento fotocatalítico a otros 17 l de agua de salida de depuradora (3,5 horas). Por último, se completa el ciclo de la misma forma que para la primera parte (1). La secuencia de este ciclo completo que dura aproximadamente 12,5 horas se muestra en la Figura 41.

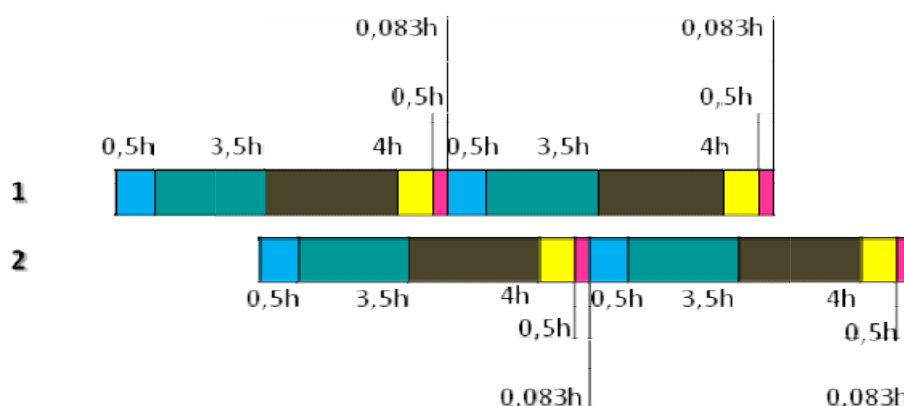







Figura 41. *Secuenciación del ciclo de tratamiento combinado semicontinuo a escala piloto para los dos grupos.*

Donde,

	Carga (0,5 h)
	Tratamiento fotocatalítico (3,5 h)
	Decantación del catalizador (4 h)
	Descarga (0,5 h)
	Tratamiento electroquímico (0,083 h)

A continuación se presenta el diseño de las dos etapas. Los reactores de la etapa de fotocátalisis (en azul, Figura 42) tienen en su interior unas lámparas (en amarillo, Figura 42) que proporcionan la luz UVA-VIS necesaria en el tratamiento. Se representa también la placa agitadora de 30x30 cm (en negro, Figura 42) bajo el reactor electroquímico (en rosa, Figura 42). Las dimensiones están acotadas en centímetros y son:

- Lámparas:
 - Diámetro (D_L) = 6 cm
 - Altura (h_L) = 150 cm
- Reactores tubulares:
 - Diámetro (D_{Rf}) = 13 cm
 - Altura (h_{Rf}) = 190 cm
- Reactor electroquímico
 - Diámetro (D_{Re}) = 30 cm
 - Altura (h_{Re}) = 30 cm

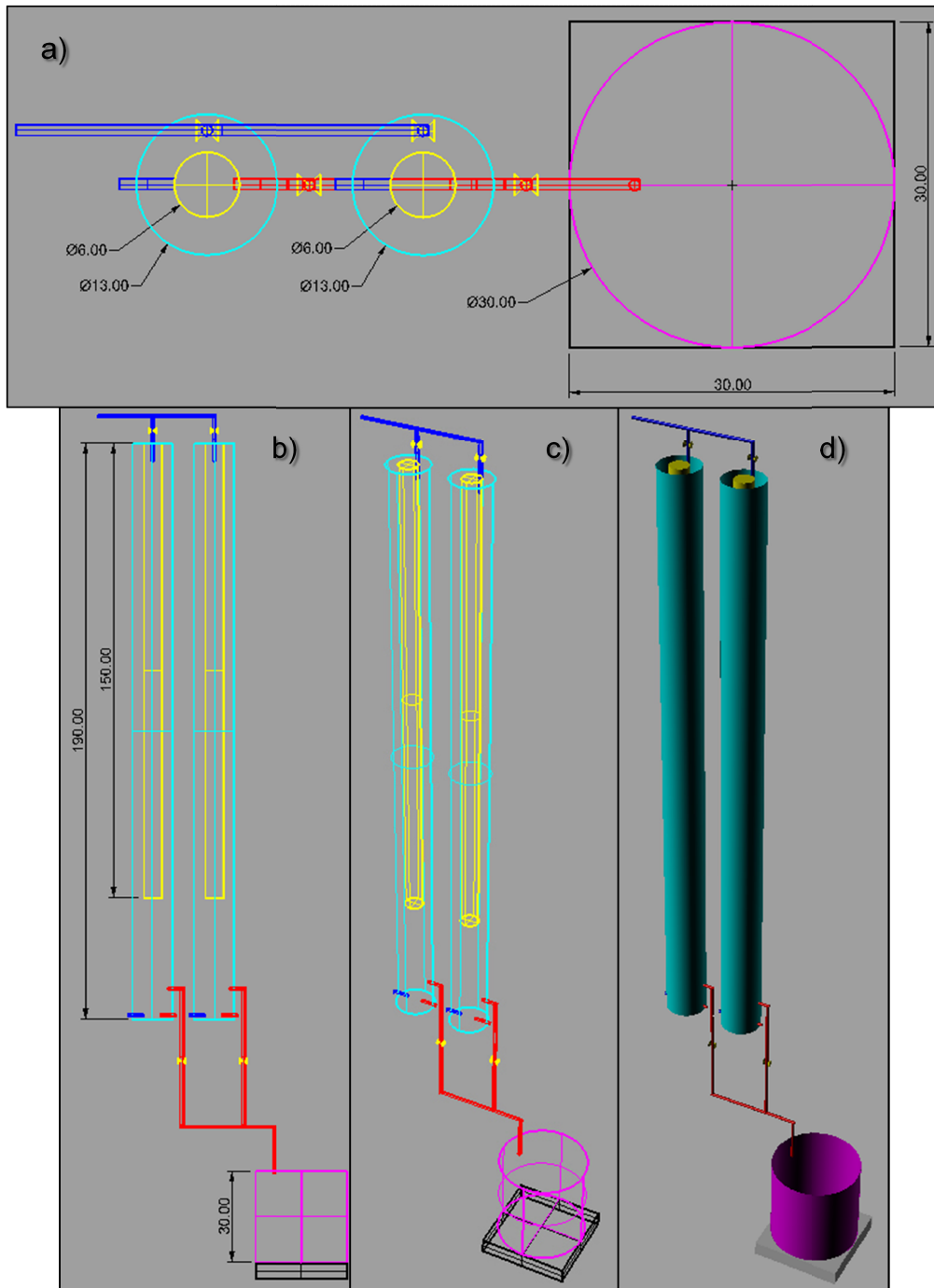


Figura 42. a) Planta de las etapas de fotocatalisis y electrólisis a escala piloto. b) Perfil de las etapas de fotocatalisis y electrólisis a escala piloto. c) Perspectiva de las etapas de fotocatalisis y electrólisis a escala piloto. d) Perspectiva sólida de las etapas de fotocatalisis y electrólisis a escala piloto.

4.4.2. Análisis de costes

En el cálculo de costes se deben tener en cuenta los siguientes factores:

- Catalizador: en cada reactor se emplean 170 ml (=0,17 l), Apdo. 4.4.1. El precio de este catalizador en suspensión es de 10 €/l. Se estima, según estudios previos, que es necesaria la reposición de un 1% del catalizador por cada ciclo, por lo que este es el coste calculado en la Ecuación 30. Esto supone un coste de 0,03 €.
- Electricidad: tiene un precio de 0,12699 €/kWh
 - Lámparas: consumen 40 W cada una y funcionan durante 3,5 horas en un ciclo. Esto supone un coste de 0,04 € (Ecuación 31)
 - Fuentes de alimentación (electrólisis): consumen 100 W cada una y el tratamiento tiene una duración de 5 min · 2 = 10 min (0,17 horas) por ciclo. Esto supone un coste de 0,01 € (Ecuación 32)

[Ecuación 30]:

$$\text{Coste TiO}_2(\text{€}) = \text{Volumen TiO}_2(\text{l}) \cdot \text{Coste TiO}_2\left(\frac{\text{€}}{\text{l}}\right) \cdot \text{Pérdida TiO}_2\left(\frac{\%}{100}\right) = 0,34 \text{ l} \cdot 10 \frac{\text{€}}{\text{l}} \cdot \frac{1\%}{100} = 0,03 \text{ €}$$

[Ecuación 31]:

$$\begin{aligned} \text{Coste lámpara (€)} &= W_{\text{consumidos}} (\text{W}) \cdot 0,12699 \left(\frac{\text{€}}{\text{kWh}}\right) \cdot \frac{1 \text{ kW}}{1000 \text{ W}} \cdot 3,5 \frac{\text{h}}{\text{ciclo}} = \\ &= 80 \text{ W} \cdot 0,12699 \left(\frac{\text{€}}{\text{kWh}}\right) \cdot \frac{1 \text{ kW}}{1000 \text{ W}} \cdot 3,5 \frac{\text{h}}{\text{ciclo}} = 0,04 \text{ €} \end{aligned}$$

[Ecuación 32]:

$$\begin{aligned} \text{Coste fuente (€)} &= W_{\text{consumidos}} (\text{W}) \cdot 0,12699 \left(\frac{\text{€}}{\text{kWh}}\right) \cdot \frac{1 \text{ kW}}{1000 \text{ W}} \cdot 0,17 \frac{\text{h}}{\text{ciclo}} = \\ &= 300 \text{ W} \cdot 0,12699 \left(\frac{\text{€}}{\text{kWh}}\right) \cdot \frac{1 \text{ kW}}{1000 \text{ W}} \cdot 0,17 \frac{\text{h}}{\text{ciclo}} = 0,01 \text{ €} \end{aligned}$$

Por tanto, el coste total por cada ciclo se muestra en la Ecuación 33:

$$\text{Coste total} = 0,03\text{€ TiO}_2 + 0,04 \text{ € lámparas} + 0,01 \text{ € fuentes} = \mathbf{0,08\text{€}} \quad [\text{Ecuación 33}]$$

En conclusión, en 1 ciclo se tratan en total 34 l y el coste es de 0,08 € por lo que el coste por litro es de 0,002 €/l = **2,35 €/m³**.

5. CONCLUSIONES

A continuación se incluyen las principales conclusiones derivadas del presente trabajo de investigación:

- Los procesos electroquímicos tienen en general gran capacidad para generar especies activas del cloro que repercuten en la desinfección y eliminación de contaminantes orgánicos persistentes de aguas de salida de depuradora.
- La generación de especies activas del cloro aumenta al aumentar la concentración inicial de cloruros, la cual es una variable muy influyente en los procesos electroquímicos. Esto es debido a que el tipo de electrodos empleados (tipo DSA) favorecen, en presencia de iones Cl^- , la generación de especies activas del cloro.
- La generación de especies activas del cloro aumenta en estos procesos al disminuir la distancia existente entre los electrodos, la cual es una variable muy influyente.
- Se observa que el volumen de muestra a tratar y la intensidad aplicada de la fuente de alimentación no son variables influyentes en la generación de especies activas del cloro.
- Los procesos electroquímicos tienen en general poder desinfectante, tomando como referencia criterios establecidos por la EPA, que establece que un agente es desinfectante si se consigue eliminar 1 unidad logarítmica en relación al microorganismo objeto de estudio.
- Los procesos electroquímicos no tienen en general gran capacidad de eliminación de contaminantes orgánicos persistentes como la cafeína, cuyo mayor rendimiento alcanzado es del 4%.
- Las bacterias Gram-positivas *Enterococcus sp.* y *Staphylococcus aureus* son más resistentes a los tratamientos electroquímicos que las bacterias Gram-negativas *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* y Coliformes totales. Bajo las mismas condiciones de operación, se consigue una reducción de 4 unidades logarítmicas en el caso de *Escherichia coli*, de 5-6 para *Pseudomonas aeruginosa* y de 4-5 para Coliformes totales. Mientras que para *Enterococcus sp.* se obtiene una reducción de 3 unidades logarítmicas y para *Staphylococcus aureus* menor que 1.
- Los procesos electroquímicos en combinación con procesos fotocatalíticos tienen en general mayor poder de eliminación de contaminantes orgánicos persistentes como la cafeína alcanzando rendimientos del 47%.
- Los procesos electroquímicos en combinación con procesos fotocatalíticos tienen en general gran poder de desinfección de aguas de salida de depuradora. Se consigue una reducción de 5 unidades logarítmicas en el caso de *Escherichia coli* y de 4 unidades logarítmicas para *Enterococcus sp.*
- Los resultados obtenidos permiten el escalado de los procesos diseñando una planta para la regeneración de aguas a escala piloto. La planta consiste en dos reactores fototubulares (etapa de fotocátalisis heterogénea con TiO_2) que descargan por gravedad en un reactor de mezcla perfecta de electrólisis. Tras un ciclo completo del proceso combinado se tratan en total 34 litros. El coste estimado del tratamiento es de 2,35€/m³ comparable a los habitualmente utilizados en procesos de regeneración.

Como conclusión final, la aplicación de procesos combinados de fotocátalisis y electrólisis permite la desinfección de aguas y la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en efluentes de salida de depuradora.

6. BIBLIOGRAFÍA

- Al-Qaim, F., Mussa, Z., Othman, M., & Abdullah, P. (2015). Removal of caffeine from aqueous solution by indirect electrochemical oxidation using a graphite-PVC composite electrode: Arole of hypochlorite ion as an oxidising agent. *Journal of Hazardous Materials*, 300, 387–397.
- Azam, M. W., & Khan, A. U. (2018). Updates on the pathogenicity status of *Pseudomonas aeruginosa*. *Drug Discovery Today*, 00(00), 1–10. Elsevier Ltd. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2018.07.003>
- Bekbolet, M., & Araz, C. V. (1996). Inactivation of *Escherichia coli* by photocatalytic oxidation. *Chemosphere*, 32(5), 959–965.
- Blanco, J., Malato, S., Estrada, C., Bandala, E. R., Gelover, S., & Leal, T. (2001). Purificación de Aguas por Fotocatálisis Heterogénea: Estado del arte. In M. A. Blesa (Ed.), *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea* (pp. 51–77). CYTED.
- Bonfatti, F. (2000). Electrochemical incineration of glucose as a model organic substrate. II. Role of active chlorine mediation. *Journal of The Electrochemical Society*, 147, 592–596.
- Boudreau, J., Bejan, D., & Bunce, N. (2010). Competition between electrochemical advanced oxidation and electrochemical hypochlorination of acetaminophen at boron-doped diamond and ruthenium dioxide based anodes. *Canadian Journal of Chemistry*, 88, 418–425.
- Brillas, E., & Martínez-Huitle, C. A. (2015). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 603–643.
- Buerge, I. J., Poiger, T., Müller, M. D., & Buser, H.-R. (2003). Caffeine, an Anthropogenic Marker for Wastewater Contamination of Surface Waters. *Environ.Sci. Technol.*, 37.
- Byrne, J. A., Fernandez-Ibáñez, P. A., Dunlop, P. S. M., Alrousan, D. M. A., & Hamilton, J. W. J. (2011). Photocatalytic enhancement for solar disinfection of water: A review. *International Journal of Photoenergy*, 2011.
- Calle Aznar, S. (2011). *Determinación analítica de la cafeína en diferentes productor comerciales*. Universitat Politècnica de Catalunya (UPC).
- Chang, H., & Johnson, D. (1990). Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions. *Journal of The Electrochemical Society*, 2452–2457.
- Cho, M., Chung, H., Choi, W., & Yoon, J. (2004). Linear correlation between inactivation of *E. coli* and OH radical concentration in TiO₂ photocatalytic disinfection. *Water Research*, 38(4), 1069–1077.
- Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K., & Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, 44(10), 2997–3027. Elsevier Ltd. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>
- Comninellis, C. (2005). *Application of synthetic boron-doped diamond electrodes in electrooxidation processes*. Elsevier (1st ed.). Amsterdam.
- Comninellis, C., Kapalka, A., Malato, S., Parsons, S. A., Poullos, I., & Mantzavinos, D. (2008).

- Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 83, 769–776.
- Cotillas, S. (2015). Regeneración de aguas residuales depuradas mediante procesos electroquímicos integrados. *Ciudad Real: Universidad de Castilla La Mancha*.
- Cotillas, S., de Vidales, M. J. M., Llanos, J., Sáez, C., Cañizares, P., & Rodrigo, M. A. (2016). Electrolytic and electro-irradiated processes with diamond anodes for the oxidation of persistent pollutants and disinfection of urban treated wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 319, 93–101.
- Dalmázio, I., Santos, L. S., Lopes, R. P., Eberlin, M. N., & Agusti, R. (2005). Advanced Oxidation of Caffeine in Water: On-Line and Real-Time Monitoring by Electrospray Ionization Mass Spectrometry. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 5982–5988.
- Delvadiya, K., Kimbahune, R., Kabra, P., & Patel, P. (2011). Spectrophotometric simultaneous analysis of paracetamol, propyphenazone and caffeine in tablet dosage forms. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 3(3), 170–174.
- Directiva 91/271/CEE. (1991). Directiva del Consejo de 21 de mayo de 1991 sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas.
- Eaton, A. D., Clesceri, L. S., Rice, E. W., & Greenberg, A. E. (2005). *Standard methods for the examination of water & wastewater*. Washington, D.C.: American Public Health Association.
- Eaton, A. D., & Franson, M. A. H. (2005). *Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater*. American Public Health Association.
- Ejhed, H., Fång, J., Hansen, K., Graae, L., Rahmberg, M., Magnér, J., Dorgeloh, E., et al. (2018). The effect of hydraulic retention time in onsite wastewater treatment and removal of pharmaceuticals, hormones and phenolic utility substances. *Sci. Total Environ.*, 618, 250–261.
- EPA. (2016). Drinking Water Requirements for States and Public Water Systems, (<https://www.epa.gov/dwreginfo/chloramines-drinking-water>).
- Escuadra, S., Gómez, J., Altabás, L., Lasheras, A. M., Bezdicek, J., & Ormad, M. P. (2011). Degradación de contaminantes persistentes presentes en aguas residuales mediante nano-fotocatálisis con TiO₂.
- Ferreira, A. P. (2005). Caffeine as an environmental indicator for assessing urban aquatic ecosystems. *Cad. Saude Publica*, 21, 1884–1892.
- Foster, H. A., Ditta, I. B., Varghese, S., & Steele, A. (2011). Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: Spectrum and mechanism of antimicrobial activity. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 90(6), 1847–1868.
- Gamazo, C., López-Goñi, I., & Díaz, R. (2005). *Manual práctico de microbiología*. Elsevier España.
- García-Fernández, I., Fernández-Calderero, I., Inmaculada Polo-López, M., & Fernández-Ibáñez, P. (2015). Disinfection of urban effluents using solar TiO₂ photocatalysis: A study of significance of dissolved oxygen, temperature, type of microorganism and water matrix. *Catalysis Today*, 240(PA), 30–38.

- Gelover, S., Gómez, L. A., Reyes, K., & Teresa Leal, M. (2006). A practical demonstration of water disinfection using TiO₂ films and sunlight. *Water Research*, 40(17), 3274–3280.
- Gros, M., Blum, K. M., Jernstedt, H., Renman, G., Rodríguez-Mozaz, S., Haglund, P., Andersson, P. L., et al. (2017). Screening and prioritization of micropollutants in wastewaters from on-site sewage treatment facilities. *J. Hazard. Mater*, 328, 37–45.
- Guanhui, H., & Reckhow, D. (2007). Comparison of disinfection byproduct formation from chlorine and alternative disinfectants. *Water Research*, 41, 1667–1678.
- Guentzel, M. N. (1996). Escherichia, Klebsiella, Enterobacter, Serratia, Citrobacter, and Proteus, in: Medical Microbiology. *University of Texas Medical Branch at Galveston*.
- Gyürek, L. L., & Finch, G. R. (1998). Modeling Water Treatment Chemical Disinfection Kinetics. *Journal of Environmental Engineering*, 124, 783–793.
- Hernández Lehmann, P. (2011). Investigación sobre procesos avanzados de tratamiento y depuración de las aguas mediante electrocoagulación. *Madrid: Universidad Politécnica de Madrid*.
- Hom, L. W. (1972). Kinetics of chlorine disinfection in an ecosystem. *Journal of Sanitary Engineering Division*, 98, 183–193.
- Hussain, S. (2013). Oxidation of phenol and adsorption of breakdown products using a graphite adsorbent with electrochemical regeneration. *Electrochimica Acta*, 110, 550–559.
- Hussain, S. (2014). Disinfection of water by adsorption combined with electrochemical treatment. *Water Research*, 54, 170–178.
- Indermuhle, C., Martín de Vidales, M. J., Sáez, C., Robles, J., Cañizares, P., García-Reyes, J. F., Molina-Díaz, A., et al. (2013). Degradation of caffeine by conductive diamond electrochemical oxidation. *Chemosphere*, 93, 1720–1725.
- Lanao, M., Ormad, M. P., Mosteo, R., & Ovelleiro, J. L. (2012). Inactivation of Enterococcus sp. by photolysis and TiO₂ photocatalysis with H₂O₂ in natural water. *Solar Energy*, 86, 619–625.
- Li, M. (2009). Electrochemical degradation of phenol using electrodes of Ti/RuO₂-Pt and Ti/IrO₂-Pt. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 455–462.
- Mafart, P., Couvert, O., Gaillard, S., & Leguérinel, I. (2002). On calculating sterility in thermal preservation methods: application of the Weibull frequency distribution model. *International Journal of Food Microbiology*, 72, 107–113.
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., & Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147(1), 1–59.
- Malato, S., Maldonado, M. I., Fernández-Ibáñez, P., Oller, I., Polo, I., & Sánchez-Moreno, R. (2015). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: The pilot plants of the Plataforma solar de Almería. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 42, 1–9. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369800115300536>
- Marques, R. R. N. N., Sampaio, M. J., Carrapiço, P. M., Silva, C. G., Morales-Torres, S., Dražić, G.,

- Silva, A. M. T. T., et al. (2013). Photocatalytic degradation of caffeine: Developing solutions for emerging pollutants. *Catal. Today*, 209, 108–115.
- Martín de Vidales, M. J., Millán, M., Sáez, C., Pérez, J. F., Rodrigo, M. A., & Cañizares, P. (2015). Conductive diamond electrochemical oxidation of caffeine-intensified biologically treated urban wastewater. *Chemosphere*, 136, 281–288.
- Martín-Pozo, L., de Alarcón-Gómez, B., Rodríguez-Gómez, R., García-Córcoles, M. T., Çipa, M., & Zafra-Gómez, A. (2018). Analytical methods for the determination of emerging contaminants in sewage sludge samples. A review. *Talanta*, 192(September 2018), 508–533. Elsevier B.V. Retrieved from <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914018309652>
- Molina, J. (2011). Characterization of azo dyes on Pt and Pt/polyaniline/dispersed Pt electrode. *Applied Surface Science*, 258, 6246–6256.
- Mosteo, R., Ormad, M. P., Goñi, P., Rodríguez-Chueca, J., García, A., & Clavel, A. (2013). Identification of pathogen bacteria and protozoa in treated urban wastewaters discharged in the Ebro River (Spain): water reuse possibilities. *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research*, 68(3), 575–83. Retrieved February 16, 2016, from https://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=UA&search_mode=GeneralSearch&qid=23&SID=N2QEsKqtxzXTCg1tBIR&page=1&doc=1
- Murray, P. R., Rosenthal, K. S., & Pfaller, M. A. (2013). *Microbiología Médica* (7^a ed.). Elsevier, D.L.
- Oppenländer, T. (2003). *Photochemical Purification of Water and Air: Advanced Oxidation Processes (AOPs) - Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts*. Wiley-VCH.
- Panizza, M. (2010). Importance of electrode material in the electrochemical treatment of wastewater containing organic pollutants. *Electrochemistry for the Environment*, s.l.:Springer.
- Panizza, M., & Cerisola, G. (2006). Electrochemical processes for the treatment of organic pollutants. *New York: Nova Science*, 2.
- Panizza, M., & Cerisola, M. (2009). Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chemical Reviews*, 6541–6569.
- Pardo Carranza, J. M. (2017). Investigación de la aplicación de procesos electroquímicos para la descontaminación de aguas residuales y lixiviados. *Escuela de Ingeniería y Arquitectura, Zaragoza*.
- Pruitt, K. M., & Kamau, D. N. (2007). Mathematical models of bacteria growth, inhibition and death under combined stress conditions. *Journal of Industrial Microbiology*, 12, 221–231.
- Rincón, A. G., & Pulgarin, C. (2003). Photocatalytical inactivation of E. coli: Effect of (continuous-intermittent) light intensity and of (suspended-fixed) TiO₂ concentration. *Applied Catalysis B: Environmental*, 44(3), 263–284.
- Rincón, A.-G., & Pulgarin, C. (2007). Solar Photolytic and Photocatalytic Disinfection of Water at Laboratory and Field Scale. Effect of the Chemical Composition of Water and Study of the Postirradiation Events. *Journal of Solar Energy Engineering*, 129(1), 100. American Society of Mechanical Engineers. Retrieved February 6, 2016, from

- <http://solarenergyengineering.asmedigitalcollection.asme.org/article.aspx?articleid=1457872>
- Rodrigo, M., Cañizares, P., Buitrón, C., & Sáez, C. (2010). Electrochemical technologies for the regeneration of urban wastewaters. *Electrochimica Acta*, 55, 8160–8164.
- Rodríguez-Chueca, J., Morales, M., Mosteo, R., Ormad, M. P., & Ovelleiro, J. L. (2013). Inactivation of *Enterococcus faecalis*, *Pseudomonas aeruginosa* and *Escherichia coli* present in treated urban wastewater by coagulation-flocculation and photo-Fenton processes. *Photochemical & photobiological sciences: Official journal of the European Photochemistry Association and the European Society for Photobiology*, 12(5), 864–71. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23411627>
- Rodríguez-Chueca, J., Mosteo, R., Ormad, M. P., & Ovelleiro, J. L. (2012). Factorial experimental design applied to *Escherichia coli* disinfection by Fenton and photo-Fenton processes. *Solar Energy*, 86(11), 3260–3267.
- Rodríguez-Chueca, J., Ormad Melero, M. P., Mosteo Abad, R., Esteban Finol, J., & Ovelleiro Narvi6n, J. L. (2015). Inactivation of *Escherichia coli* in fresh water with advanced oxidation processes based on the combination of O₃, H₂O₂, and TiO₂. Kinetic modeling. *Environmental science and pollution research international*, 10280–10290. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25703617>
- Rubab, M., Shahbaz, H. M., Olaimat, A. N., & Oh, D. H. (2018). Biosensors for rapid and sensitive detection of *Staphylococcus aureus* in food. *Biosensors and Bioelectronics*, 105(November 2017), 49–57.
- Rubí-Juárez, H., Cotillas, S., Sáez, C., Cañizares, P., Barrera-Díaz, C., & Rodrigo, M. A. (2016). Use of conductive diamond photo-electrochemical oxidation for the removal of pesticide glyphosate. *Separation and Purification Technology*, 167, 127–135.
- Sáez, C., Vidales, M. J. M. De, Cañizares, P., Cotillas, S., Llanos, J., Pérez, J. F., & Rodrigo, M. A. (2014). Irradiated Electrochemical Processes for the Removal of Persistent Organic Pollutants from Waters and Wastewaters, 41, 103–108.
- Schaefer, C. E., Andaya, C., & Urtiaga, A. (2015). Assessment of disinfection and by-product formation during electrochemical treatment of surface water using a Ti/IrO₂ anode. *Chemical Engineering Journal*, 264, 411–416. Elsevier B.V. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.082>
- Seiler, R. L., Zugg, S. D., Thomas, J. M., & Howcroft, D. L. (1999). Caffeine and Pharmaceuticals as Indicators of Waste Water Contamination in Wells. *Ground Water*, 37, 405–410.
- Shih, Y., Chen, K., & Huang, Y. (2014). Mineralization of organic acids by the photo-electrochemical process in the presence of chloride ions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45, 962–966.
- Simond, O., Schaller, V., & Comninellis, C. (1997). Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. *Electrochimica Acta*, 42, 2009–2012.
- Spasiano, D., Marotta, R., Malato, S., Fernandez-Ibañez, P., & Di Somma, I. (2015). Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach. *Applied Catalysis B: Environmental*, 170-171, 90–123.
- Taheran, M., Naghdi, M., Brar, S. K., Verma, M., & Surampalli, R. Y. (2018). Emerging

- contaminants: Here today, there tomorrow! *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 10(February), 122–126. Elsevier. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2018.05.010>
- Ungría, A., Ormad, P., & Escuadra, S. (2015). *Regeneración de aguas depuradas mediante fotocatalisis heterogénea con dióxido de titanio: Análisis de variables influyentes*.
- Valero Lázaro, P. (2017). Regeneración de aguas de salida de depuradora mediante procesos convencionales y avanzados de oxidación. *Escuela de Ingeniería y Arquitectura, Zaragoza*.
- Vigario, A. (2017, December 4). La mitad de la fábricas de cloro en España cerrará el 11 de diciembre. *ElEconomista*. Retrieved from <https://www.eleconomista.es/industria/noticias/8788109/12/17/La-mitad-de-la-fabricas-de-cloro-en-Espana-cerrara-el-11-de-diciembre.html>
- Wang, W., Huang, G., Yu, J. C., & Wong, P. K. (2015). Advances in photocatalytic disinfection of bacteria: Development of photocatalysts and mechanisms. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 34, 232–247. Elsevier B.V. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2015.05.003>
- Zaviska, F., Drogui, P., & Blais, J. M. G. (2009). In situ active chlorine generation for the treatment of dye-containing effluents. *Journal of Applied Electrochemistry*, 39, 2397–2408.