

NUEVOS SISTEMAS ELECTROQUÍMICOS Y FOTOQUÍMICOS PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES Y DE BEBIDA

NEW ELECTROCHEMICAL AND PHOTOCHEMICAL SYSTEMS FOR WATER AND WASTEWATER TREATMENT

Víctor M. Sarria, Sandra Parra**, Ángela G. Rincón**, Ricardo A. Torres***
y César Pulgarín***

Recibido: 11/10/05 – Aceptado: 10/12/05

RESUMEN

Con la creciente presión hacia un uso más racional del recurso hídrico, el desarrollo de tecnologías apropiadas de tratamiento de aguas es cada vez más urgente. Debido a ello, en los últimos años se han propuesto procesos de oxidación fotoquímicos y electroquímicos como alternativa para el tratamiento de aguas contaminadas con sustancias antropogénicas difícilmente biodegradables, así como para eliminar bacterias en aguas destinadas al consumo humano. El objetivo de este trabajo es presentar algunas de nuestras más recientes investigaciones que demuestran que tanto la electroquímica como la fotoquímica, al igual que el acople de estos procesos con tratamientos biológicos, son alternativas muy prometedoras para aumentar la calidad del agua.

Palabras clave: tratamiento de aguas, fotocatálisis, oxidación electroquímica, desinfección solar, procesos de oxidación avanzada.

ABSTRACT

With the increasing pressure on a more effective use of water resources, the development of appropriate water treatment technologies become more and more important. Photochemical and electrochemical oxidation processes have been proposed in recent years as an attractive alternative for the treatment of contaminated water containing anthropogenic substances hardly biodegradable as well as to purify and disinfect drinking waters. The aim of this paper is to present some of our last results demonstrating that electrochemical, photochemical, and the coupling of these processes with bio-

* Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Cra. 1 No. 18A-10, Bogotá, Colombia. Correo electrónico: vsarria@uniandes.edu.co

** Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Institute of Chemical Sciences and Engineering, GGEC, Station 6, CH 1015 Lausanne, Switzerland.

*** Grupo de Electroquímica, Instituto de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Antioquia, A.A. 1226, Medellín, Colombia.

logical systems are very promising alternatives for the improvement of the water quality.

Key words: water treatment, photocatalysis, electrochemical oxidation, solar disinfection, advanced oxidation processes.

INTRODUCCIÓN

Agua: recurso vital en peligro

De la cantidad total de agua existente en la Tierra, tan sólo el 1,0% es potable. Por otra parte, problemas sanitarios y enfermedades asociadas al agua afectan comunidades enteras: 80% de las enfermedades que azotan los países en vía de desarrollo es ocasionado por un abastecimiento de agua deficiente. A pesar de la limitación para obtenerla en una aceptable calidad, el agua es el elemento central de todos los procesos vitales, sociales y económicos que forman parte de un ciclo cerrado. Este ciclo se encuentra en crisis, debido a que el incremento y desarrollo de la sociedad de consumo exige un aumento constante de las actividades industriales y agroindustriales.

Este creciente problema exige un riguroso control de la contaminación y una legislación cada vez más exigente. Como respuesta a ello, y dada la incapacidad de los métodos convencionales para remover efectivamente muchos de los contaminantes existentes, en los últimos años se ha presentado una intensa búsqueda de nuevas y eficientes tecnologías de tratamiento de aguas. Es así como procesos de oxidación avanzada (POA) han sido propuestos (1) como una alternativa para el tratamiento de aguas que contengan sus-

tancias difícilmente biodegradables, al igual que para eliminar bacterias nocivas contenidas en el agua para el consumo humano (2).

Procesos de oxidación avanzada

Los POA pueden definirse como procesos que implican la formación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) de potencial de oxidación (2.8 V) mucho mayor que el de otros oxidantes tradicionales. Estos radicales son capaces de oxidar compuestos orgánicos, principalmente por abstracción de hidrógeno o por adición electrofílica a dobles enlaces. En el caso de microorganismos, estos radicales atacan la doble capa bilipídica que conforma la pared externa de la célula, generando reacciones de peroxidación lipídica letales para el microorganismo.

Los POA abarcan procesos como ozono/luz UV, H_2O_2 /luz UV, ultrasonido, fotocatálisis heterogénea y homogénea, y los tratamientos electroquímicos. Una de las razones que ha hecho que los POA sean objeto de un creciente interés es la posibilidad de utilizar energía solar como fuente de fotones, con el consiguiente ahorro energético y ventajas medioambientales. Un amplio rango de aplicaciones ha sido reportado para diferentes compuestos usando estos sistemas (3). A continuación se presenta una breve descripción de los sistemas más utilizados por nuestro grupo de investigación.

Fotocatálisis heterogénea sobre TiO_2

Esta tecnología se basa en la utilización de un material semiconductor como catalizador, el cual es activado por la luz para ge-

nerar reacciones redox que pueden modificar químicamente los contaminantes, convirtiéndolos en sustancias más biodegradables, o en muchos casos logrando la completa mineralización de los mismos.

El semiconductor más utilizado es la forma cristalina anatasa del dióxido de titanio (TiO_2), ya que además de ser el más activo para la fotocatálisis es un material relativamente barato, química y biológicamente inerte y resistente a la fotocorrosión. El mecanismo fotocatalítico más aceptado para explicar la destrucción de contaminantes orgánicos en soluciones acuosas se representa en la Figura 1, en la cual se puede notar que, al iluminar la anatasa TiO_2 con luz de longitud de onda inferior a 385 nm, un electrón de la banda de valencia es promovido hacia la banda de conducción, dejando un "hueco" positivo en la primera. Este hueco reacciona con agua o iones hidróxido, produciendo el radical $\cdot OH$, que se encarga de oxidar la materia orgánica (R) o las bacterias presentes en el agua. También puede haber una reacción directa entre el hueco y la materia orgánica; esto sucede únicamente si los sustratos orgánicos pueden adsorberse fácilmente sobre la superficie del semiconductor. Por otro lado, los electrones pueden generar radicales OH al reaccionar con peróxido de hidrógeno, o reaccionar con oxígeno molecular para generar el radical superóxido (O_2^-), que también puede colaborar en la oxidación de materia orgánica o de bacterias.

Fotocatálisis homogénea, sistemas Fenton/foto-Fenton

La reacción de Fenton (solución de agua oxigenada y sales ferrosas) es conocida por su capacidad para degradar compuestos orgánicos presentes en el agua. Su acción se basa en la generación in situ de radicales $\cdot OH$, los cuales oxidan los contaminantes orgánicos. Sin embargo, la eficiencia de la reacción es baja. Un proceso mucho más eficiente consiste en generar radicales libres $\cdot OH$ por absorción de radiación solar de una solución de sales férricas y peróxido de hidrógeno (reacción de foto-Fenton). Ciertos complejos de hierro se han usado en el sistema foto-Fenton, ya que absorben radiación

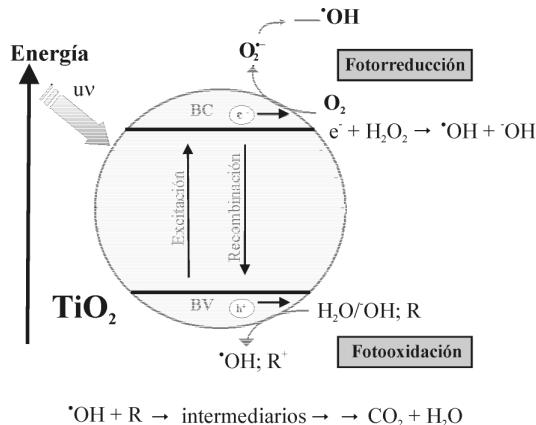


Figura 1. Esquema del proceso fotocatalítico sobre una partícula semiconductor de TiO_2 .

hasta una longitud de onda de 500 nm. En consecuencia, la utilización de estos complejos tiene la ventaja de aprovechar tanto la radiación solar ultravioleta como parte de la visible para la destrucción de los contaminantes (4). Se ha demostrado que la reacción de foto-Fenton puede acelerar la destrucción de herbicidas, fenoles y muchos otros contaminantes aromáticos y alifáticos halogenados.

Electroquímica

La electroquímica, como una alternativa para la descontaminación de aguas residuales, ofrece también una importante posibilidad que ha motivado su aplicación en una gran variedad de contaminantes. La técnica consiste en introducir en la solución del contaminante dos metales, electrodos, entre los que se aplica una adecuada diferencia de potencial o una densidad de corriente. Con esta tecnología se han implementado diversas estrategias (directas o indirectas) realizando tanto oxidaciones como reducciones del contaminante. En la electrólisis directa, la especie es oxidada (en el ánodo) o reducida (en el cátodo) en la superficie de uno de los electrodos; mientras que en la indirecta la sustancia de interés es degradada por especies generadas electroquímicamente.

La utilización de la electroquímica para remover contaminantes en aguas residuales resulta promisoria dadas las atractivas características que posee: (i) versatilidad, ya que es posible realizar oxidaciones o reducciones, tanto directas como indirectas, de soluciones concentradas o diluidas del contaminante; (ii) automatización, puesto que las variables eléctricas usadas (corriente y potencial) son fácilmente manejables para el control

y la adquisición de datos; (iii) compatibilidad con el ambiente, debido a que el principal reactivo utilizado es el electrón y, generalmente, no es necesaria la inclusión de otras especies.

La electroquímica como POA puede llevarse a cabo usando ánodos capaces de oxidar el agua a radicales 'OH. Entre los ánodos más utilizados se encuentran SnO_2 , PbO_2 , IrO_2 , RuO_2 y Pt (5) y, más recientemente, electrodos de boro dopados con diamante.

Acople de POA y sistemas biológicos

Una importante desventaja de los POA es que sus costos operacionales son relativamente altos comparados con los de los tratamientos biológicos convencionales. Sin embargo, su utilización como etapa de pretratamiento para el aumento de la biodegradabilidad de las aguas residuales que contienen compuestos recalcitrantes, puede ser potencialmente justificada si los productos intermedios resultantes son fácilmente degradados por microorganismos en un tratamiento biológico. Por lo tanto, la combinación de un POA, como tratamiento preliminar, seguido de un proceso biológico, resulta muy prometedora desde el punto de vista económico.

De esta manera, tratamientos electroquímicos y fotoquímicos se han aplicado para degradar compuestos tóxicos y/o bio-recalcitrantes, y para inactivar bacterias causantes de enfermedades. En este trabajo reportamos algunos de nuestros últimos resultados (6-13) y mostramos que los procesos electroquímicos, los fotoquímicos y el acople de éstos con sistemas biológicos son alternativas muy promisorias para el aumento tanto de la

calidad del agua como del ambiente en general.

MÉTODOS

Reactores y procedimientos

Los experimentos de laboratorio se llevaron a cabo en dos reactores diferentes: una lámpara solar para realizar los experimentos photocatalíticos y un reactor acoplado fotoquímico-biológico para ensayar el tratamiento combinado. Los experimentos electroquímicos se realizaron en celdas electrolíticas de 150 mL con un ánodo de Pt de $2,1 \text{ cm}^2$ y un alambre en espiral de zirconio como cátodo. El pH se mantuvo constante durante la electrólisis por introducción de H_2SO_4 o NaOH en la celda.

Lámpara solar

Los experimentos photocatalíticos se realizaron en un recipiente pírex de 40 mL y una lámpara eléctrica (Hanau) que simula el espectro solar con un flujo radiante de

80 mW cm^{-2} . La lámpara tuvo una distribución de λ de aproximadamente 0,5% de los fotones emitidos a longitudes de onda más cortas que 300 nm (rango UV-C) y cerca del 7% entre 300 y 400 nm (rango A, UV-B).

Reactor acoplado fotoquímico-biológico

Como se muestra al lado izquierdo de la Figura 2, el reactor fotoquímico empleó una geometría anular, en donde el espiral de vidrio tuvo una longitud aproximada de 20 m y un diámetro de 8 mm. Una lámpara de mercurio a mediana presión de 40 cm de largo (Applied Photophysics) se ubicó de tal manera que su línea central pasaba a través del eje focal del anillo del reactor. El recipiente de mezcla del reactor tuvo un volumen de 1 L.

El reactor biológico a biomasa fija (FBR) consistió en una columna de 1 L de capacidad que contiene biolita colonizada por lodos activados. El efluente de la etapa fotoquímica circuló a través de la columna

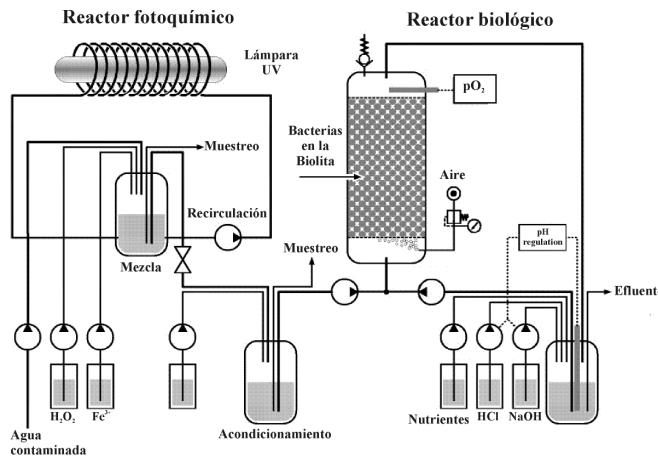


Figura 2. Diseño esquemático del reactor acoplado fotoquímico-biológico.

en flujo ascendente. Detalles adicionales del sistema acoplado pueden consultarse en la literatura (7). La descripción de los métodos de análisis químicos y biológicos se publicó previamente (8).

RESULTADOS

Tratamiento electroquímico aplicado a efluentes industriales no biodegradables provenientes de una industria de colorantes

Se estudió la degradación, vía oxidación electroquímica, de aguas residuales que contienen 5-amino-6-metil-2-benzimidazolon (AMBI), el cual es un importante intermediario en la producción industrial de ciertos colorantes. Su recalcitrancia al tratamiento biológico motiva la utilización de métodos más adecuados para alcanzar su mineralización.

Durante experimentos preliminares se optimizaron los valores de temperatura, de pH, la densidad de corriente y las concentraciones iniciales del efluente. La temperatura (25-70 °C) y la densidad de corriente (25-75 mA cm⁻²) no afectaron de manera

apreciable la eficiencia del tratamiento. El efecto del pH en el tratamiento electroquímico se liga principalmente a la estructura química del contaminante y demás especies en solución. Los fenoles, por ejemplo, son más fácilmente degradados a altos valores de pH (5), lo que puede explicarse por la desprotonación en medio básico del grupo [·]OH. El anión resultante es electrónicamente más rico que el compuesto original, y por lo tanto más susceptible a la oxidación electroquímica. En el caso particular de este trabajo el pH no afectó la degradación del analito.

El estado de oxidación promedio (AOS) es un indicador del grado de oxidación de soluciones complejas. Este parámetro resulta de la comparación experimental de la evolución de los valores del COT y de la DQO, ecuación (1),

$$AOS = \frac{4(COT - DQO)}{COT} \quad (1)$$

El COT y la DQO se expresan en moles de C L⁻¹ y moles de O₂ L⁻¹, respectivamente. El AOS toma valores entre +4, para CO₂, y -4, para CH₄. La Figura 3 muestra la evolución de este parámetro

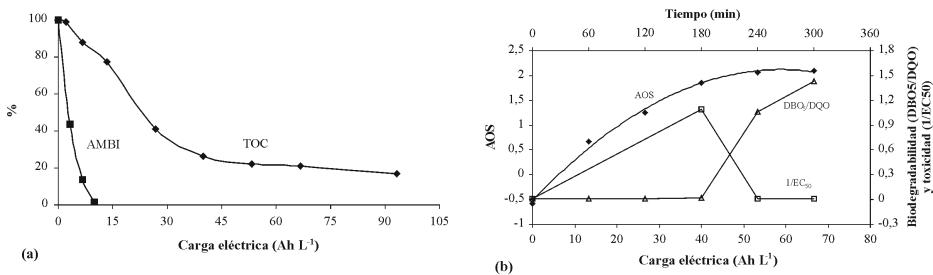


Figura 3. Tratamiento electroquímico de aguas residuales que contienen 5-amino-6-metil-2-benzimidazolon (AMBI). Condiciones: 5,0 mmol l⁻¹ de AMBI, 25 mA cm⁻² y 70 °C. (a) Concentración relativa (expresada en %) del compuesto inicial y del carbono orgánico total (COT). (b) Evolución de la toxicidad, biodegradabilidad y del estado de oxidación promedio (AOS).

así como la del compuesto inicial, del COT, de la toxicidad y de la biodegradabilidad durante el tratamiento electroquímico de las aguas residuales estudiadas. Como se muestra en esa Figura, si bien el AMBI es eliminado rápidamente y el AOS alcanza luego de 3 h un valor aproximado de 1,8, característico de especies muy oxidadas y biodegradables, intermedios tóxicos son producidos durante las primeras horas de tratamiento (Figura 3b). Sin embargo, una vez éstos son degradados, rápidamente la toxicidad decrece y la biodegradabilidad se incrementa significativamente. Es importante resaltar que una solución se considera biocompatible cuando alcanza una relación DBO_5/DQO mayor o igual a 0,4. Así, el estatus de biocompatible se alcanza luego de 4 h. Seguidamente el tratamiento electroquímico cedió su lugar a un tratamiento biológico en el cual el 100% de la mineralización se obtuvo al cabo de 4 h adicionales por medio de un reactor a biomasa fija.

Fotocatálisis heterogénea aplicada a la inactivación de bacterias

Los procedimientos comunes para la desinfección del agua destinada al consumo humano conllevan la formación de los llamados subproductos de la desinfección. Un ejemplo son los trihalometanos, los cuales resultan principalmente de los compuestos orgánicos naturales presentes en el agua y denominados precursores de los subproductos de la desinfección (DBPP). La desinfección solar por fotocatálisis ha sido estudiada como una alternativa para el tratamiento del agua destinada al consumo humano, ya que este método puede aplicarse tanto a la destrucción de la población bacteriana como a la eliminación de los DBPP (9). Con el objeto de explorar la utilización directa del sol, la iluminación se realizó con una lámpara que simula el espectro solar. Un reactor de vidrio que contiene bacterias y DBPP suspendidos en agua fue expuesto a la radiación durante un tiempo determinado. Los DBPP (hidroquinona, resorcinol y catecol) se estudiaron usando TiO_2 como catalizador. Se seleccionó la bacteria *Escherichia coli* puesto que es un indicador biológico común de la eficiencia de la desinfección en sistemas de tratamiento de aguas.

En la Figura 4 se muestra el gráfico de $\text{Ln}(N/N_0)$ en función del tiempo de iluminación, donde N representa el número de microorganismos al tiempo t y N_0 el número inicial de microorganismos. Los resultados muestran que si bien la luz ejerce una acción bactericida, trazo (+), el tiempo total para la inactivación de las bacterias presentes es menor cuando el experimento se realiza en presencia de una suspensión de TiO_2 (20 min en lugar

En la Figura 4 se muestra el gráfico de $\text{Ln}(N/N_0)$ en función del tiempo de iluminación, donde N representa el número de microorganismos al tiempo t y N_0 el número inicial de microorganismos. Los resultados muestran que si bien la luz ejerce una acción bactericida, trazo (+), el tiempo total para la inactivación de las bacterias presentes es menor cuando el experimento se realiza en presencia de una suspensión de TiO_2 (20 min en lugar

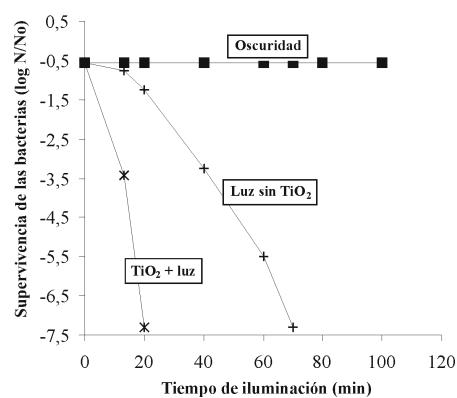


Figura 4. Inactivación de *E. coli* por luz en presencia y ausencia de TiO_2 . Experimentos de control en la oscuridad con y sin TiO_2 . Concentraciones iniciales: 10^7 UFC/ml y 1 g l^{-1} de TiO_2 .

de 70 min). De esta manera, la desinfección solar es una consecuencia de la acción directa de la luz sobre los microorganismos y de la acción de las partículas photocatalíticas excitadas.

La inactivación de las bacterias por la luz solar es ocasionada por su componente ultravioleta (el 3%), ya que esta radiación puede ser absorbida por el ADN de los microorganismos y como consecuencia se puede producir una dimerización de las bases timina en el ADN.

Aunque varios trabajos han mostrado la eficacia de la acción bactericida del photocatalizador TiO_2 , el mecanismo de acción aún no ha sido bien establecido. Recientemente, se reportó que la acción photocatalítica incrementa progresivamente la permeabilidad de la pared celular, lo que permite la pérdida del contenido intracelular y conduce finalmente a la muerte de la célula (14).

Por otra parte, como se indica en la Figura 5, la adición de DBPP a la suspensión bacterial ocasiona una disminución en la actividad bactericida de la luz. En presencia de diferentes DBPP, el tiempo para alcanzar una completa inactivación bacterial, en suspensión de TiO_2 , es mayor que en su ausencia. Esto puede explicarse por una doble competición que induce un efecto protector a la bacteria. Primero, los DBPP compiten con el TiO_2 ya que absorben una fracción de la luz (protección bacterial hacia la luz). Segundo, la poderosa especie oxidante, $\cdot OH$, formada sobre la superficie del TiO_2 tiene dos objetivos potenciales: oxidar los DBPP (protección bacterial hacia los radicales $\cdot OH$) y la membrana de las bacterias. Así, el proceso photocata-

lítico oxida tanto los DBPP como las bacterias. El factor determinante de todos los procesos es la formación photocatalítica del $\cdot OH$. Esto se confirmó con la relación entre la fotorreactividad de los DBPP y la desinfección photocatalítica en presencia de los DBPP. El orden en foto-degradabilidad e inactivación bacteriana (en presencia de DBPP) fue en ambos casos resorcinol > catecol > hidroquinona. Experimentos realizados en la oscuridad mostraron que los DBPP no afectan en forma apreciable la supervivencia de la *E. coli* en dos horas.

De los resultados es posible inferir que las sustancias orgánicas tienen importantes implicaciones sobre la inactivación solar y photocatalítica de las bacterias, afectando el proceso de desinfección del agua destinada al consumo humano. Por ello, la desinfección solar por photocatalisis debe examinarse cuidadosamente para evaluar su aplicación en aguas naturales (10, 15).

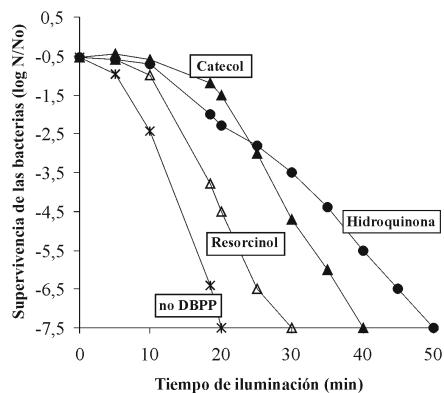


Figura 5. Inactivación photocatalítica de *E. coli* en presencia de catecol, hidroquinona y resorcinol. Concentraciones iniciales: 10^7 UFC/ml, 2 mM de DBPP y 1 $g l^{-1}$ de TiO_2 .

Degradación fotocatalítica de herbicidas. Estrategia para el acople de reactores fotoquímicos y biológicos

Los compuestos orgánicos metobromuron e isoproturon se seleccionaron como compuestos modelo para estudiar la degradación de herbicidas, ya que, además usarse comúnmente en Europa, se encuentran con frecuencia en aguas superficiales y subterráneas contaminadas y en los efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales, lo que muestra que estos herbicidas difícilmente se eliminan por procesos de tratamiento de aguas convencionales.

El reactor empleado en estos experimentos fue similar al que se usó en la inactivación de las bacterias (sección precedente). Los experimentos se realizaron con el fin de obtener durante el fototratamiento información de a) carbono orgánico y concentración inicial del compuesto, b) estado de oxidación, c) iones presentes, d) toxicidad, e) biodegradabilidad, y f) naturaleza química de los intermediarios. Los resultados muestran que la solu-

ción obtenida de la fotodegradación de metobromuron no es apropiada para un tratamiento biológico. Probablemente esto se debe a la presencia de bromo en su estructura, lo que posibilita la formación y acumulación de intermediarios bromados, los cuales son altamente recalcitrantes al tratamiento biológico. En cambio, la solución resultante del fototratamiento de isoproturon es biológicamente compatible y su mineralización puede completarse por medios biológicos, ya que la relación DBO_5/DQO fue 0,0 sin fototratamiento y se incrementó hasta 0,65 luego del mismo.

La Figura 6 muestra la eliminación del compuesto seguida por cromatografía líquida (HPLC), como también la evolución del ión NO_3^- , del carbono orgánico total (COT) y de la toxicidad durante la degradación de isoproturon. Al comienzo del tratamiento se observó un alto incremento de la toxicidad, seguido de un marcado decrecimiento (Figura 6b), lo que indica que al inicio del proceso de pretratamiento se formaron intermediarios más tóxicos que el compuesto inicial. La Fi-

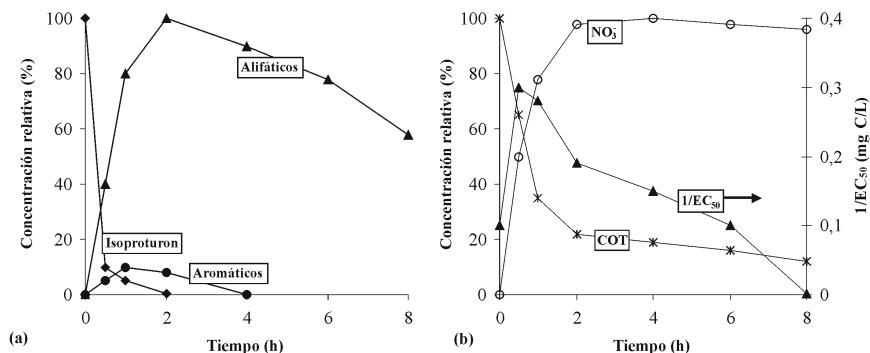


Figura 6. (a) Concentración relativa (expresada en %) del compuesto inicial, intermediarios aromáticos y alifáticos observados durante el fototratamiento de una solución de isoproturon (0,21 mM) con 25 mM de H_2O_2 y 1 mM Fe^{3+} . (b) evolución del COT y del NO_3^- durante el fototratamiento en función del tiempo. La evolución de la toxicidad se muestra a la derecha de los ejes.

Figura 6a muestra que la aparición de intermediarios alifáticos se liga a la destrucción de isoproturon y que además los compuestos aromáticos, generalmente tóxicos y/o no biodegradables, se degradan rápidamente, en coincidencia con el decrecimiento de la toxicidad. También es de notar que, luego de aproximadamente 2 horas de tratamiento, el ión NO_3^- (Figura 6b) se genera en cantidad estequiométrica (100% en la Figura), lo que muestra la ausencia de compuestos nitrados en solución. Al final del tratamiento (8h), la evolución del COT indica una mineralización cercana al 90%.

Las observaciones químicas anteriores, soportadas por la disminución de la toxicidad y el aumento de la biodegradabilidad de la solución de isoproturon, sugieren que el sistema foto-Fenton es un método de tratamiento prometedor. De esta manera, un acople fotoquímico-biológico puede llevarse a cabo para completar la mineralización de este compuesto.

La próxima sección muestra el modo de operación y el rendimiento alcanzado por un reactor con un acople fotoquímico-biológico sobre la degradación de isoproturon.

Reactor fotoquímico-biológico aplicado a la mineralización completa del herbicida isoproturon

El sistema acoplado que se desarrolla aquí usa un pretratamiento foto-Fenton seguido de un sistema biológico con biomasa fija. Este pretratamiento físico-químico es necesario para modificar la estructura del contaminante y transformarlo en compuestos menos tóxicos y más fácilmente biodegradables, lo que

permite una posterior degradación biológica más económica y en menor tiempo.

La etapa de fototratamiento del sistema acoplado se realizó con el fin de obtener una solución biológicamente compatible luego de la eliminación de: a) el compuesto biorrecalcitrante inicial, b) intermediarios capaces de impedir la actividad de las bacterias y c) el H_2O_2 residual, oxidante que, aunque necesario para el fototratamiento, es un conocido bactericida y como consecuencia podría inhibir el funcionamiento de la etapa biológica. Estos requisitos, además de la información concerniente a la evolución de la toxicidad y de la biodegradabilidad de la solución, son las herramientas que permiten determinar el tiempo óptimo de iluminación durante el fototratamiento en el reactor. El tiempo ideal corresponde al mejor compromiso entre la eficiencia y el costo del fototratamiento. Es deseable minimizar el periodo de fototratamiento con el fin de evitar largos períodos de irradiación y el alto consumo eléctrico consiguiente. Esto es importante puesto que la electricidad representa cerca del 60% del costo total de operación de los reactores fotoquímicos. Adicionalmente, si el tiempo de pretratamiento es demasiado corto, los intermediarios restantes en solución podrían ser aún estructuralmente similares al compuesto inicial. Además, una alta concentración residual de H_2O_2 puede persistir en la solución, lo cual inhibiría la etapa de tratamiento biológico.

El tiempo óptimo para detener el fototratamiento antes de alimentar el reactor biológico con la solución pretratada fue de 60 minutos. En este lapso la concentración residual del oxidante (H_2O_2) es insignificante y el grado de oxidación de las sustan-

cias en solución alcanza un valor característico de especies muy oxidadas; por lo tanto, la solución es biocompatible. Al final del experimento el pH de la solución se sitúa alrededor de 3,0 y es neutralizado automáticamente con NaOH a la salida del fotorreactor con el fin de preparar la solución fototratada para el tratamiento biológico. Durante el proceso biológico el pH se mantiene entre 6,5 y 7,5. La evolución del compuesto inicial y sus intermediarios de degradación fue seguida por HPLC en el curso de los procesos fotoquímico y biológico. Así, después de 60 minutos de fototratamiento la concentración de isoprotron estuvo por debajo de los límites de cuantificación, mientras que se detectaron diferentes subproductos aromáticos y alifáticos. Luego del proceso biológico no se detectaron sustancias orgánicas por HPLC. La mineralización total de la solución se probó por la ausencia de sustancias carbonadas (medida del COT).

El reactor acoplado fotoquímico-biológico se operó en modo secuencial, con unos tiempos de retención de 60 minutos en el fotorreactor y de 80 minutos en el biorreactor, con un flujo de entrada de $0,8 \text{ Lh}^{-1}$. Esta velocidad para el sistema acoplado se mantuvo durante al menos 3 días después de alcanzar el estado estacionario, con el fin de asegurar estabilidad en el sistema durante un largo periodo de tiempo.

En este sistema acoplado se removieron el 100% de la concentración inicial de isoprotron y el 95% del COT.

CONCLUSIONES

Los resultados que presentamos corroboran la eficiencia de la electroquímica y

de la fotocatálisis para destruir contaminantes biológicos y químicos, lo cual aumenta la calidad del agua. La combinación de estos procesos, como tratamiento preliminar, seguida por un proceso biológico, es muy prometedora desde el punto de vista económico. Sin embargo, la estrategia de acoplar estos sistemas no es una solución universal. Estudios químicos, biológicos y cinéticos deben llevarse a cabo siempre para toda clase de compuestos y aguas residuales con el fin de asegurarse de que el proceso de pretratamiento favorece su compatibilidad con un tratamiento posterior biológico.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren expresar su gratitud a la Facultad de Ciencias de la Universidad de los Andes y a la Corporación para los Estudios en Francia, de la Embajada de Francia en Colombia, por el apoyo a los profesores Sarria y Torres, respectivamente. Igualmente, a la Cooperation@epfl - Vice-Presidency of International Relations Unit.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ollis, D.; Al-Ekabi, H. (1983). Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. Amsterdam: Elsevier.
2. Rincón, A. G.; Pulgarín, C. (2003). Photocatalytical inactivation of *E. coli*: Effect of (continuous–intermittent) light intensity and of (suspended–fixed) TiO_2 concentration. *Appl. Catal. B* **44**, 263.

3. Bahnemann, D.; Cunningham, J.; Fox, M. A.; Pelizzetti, E.; Pichat, P.; Serpone, N. (1994). Photocatalytic Treatment of Waters. Aquatic and Surface Photochemistry. Boca Raton: Lewis Publishers, p. 261.
4. Sarria, V.; Deront, M.; Péringer, P.; Pulgarín, C. (2003). Degradation of a biorecalcitrant dye precursor present in industrial wastewaters by a new integrated iron(III) photoassisted-biological treatment. *Appl. Catal. B* **40**, 231.
5. Torres, R.; Torres, W.; Péringer, P.; Pulgarín, C. (2003). Electrochemical degradation of p-substituted phenols of industrial interest on Pt electrodes. Attempt of a structure-reactivity relationships assessment. *Chemosphere* **50**, 97.
6. Torres, R.; Sarria, V.; Torres, W.; Péringer, P.; Pulgarín, C. (2003). Electrochemical treatment of industrial wastewater containing 5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone: toward an electrochemical-biological coupling. *Water Res.* **37**, 3118.
7. Pulgarín, C.; Invernizzi, M.; Parra, S.; Sarria, V.; Polania, R.; Péringer, P. (1999). Strategy for the coupling of photochemical and biological flow reactor useful in mineralization of biorecalcitrant industrial pollutants. *Catal. Today* **54**, 341.
8. Parra, S.; Sarria, V.; Malato, S.; Péringer, P.; Pulgarín, C. (2000). Photochemical versus coupled photochemical-biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant her-bicides: metobromuron and isoproturon. *Appl. Catal. B* **27**, 153.
9. Rincón, A. G.; Adler, N.; Pulgarín, C.; Péringer, P. (2001). Interaction between *E. coli* inactivation and DBP-precursors -dihydroxybenzene isomers- in the photocatalytic process of drinking-water disinfection with TiO₂. *J. Photochem. Photobiol. A* **139**, 233.
10. Rincón, A. G.; Pulgarín, C. (2004). Bactericidal action of illuminated TiO₂ on pure *E. coli* and natural bacterial consortia: Post irradiation events in the dark and assessment of the effective disinfection time. *Appl. Catal. B* **49**, 99.
11. Sarria, V.; Parra, S.; Invernizzi, M.; Péringer, P.; Pulgarín, C. (2001). Photochemical-biological treatment of a real industrial biorecalcitrant wastewater containing 5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone. *Water Sci. Technol.* **44**, 93.
12. Sarria, V.; Kenfack, S.; Malato S.; Blanco, J.; Pulgarín, C. (2003). An innovative coupled solar-biological system at field pilot scale for the treatment of biorecalcitrant pollutant. *J. Photochem. Photobiol. A* **159**, 89.
13. Sarria, V.; Péringer, P.; Cáceres, J.; Blanco, J.; Malato, S.; Pulgarín, C. (2003). Solar degradation of 5-amino-6-methyl-2-benzimidazole by TiO₂ and iron(III) catalyst with H₂O₂ and O₂ as electron acceptors. *Energy: The International Journal* **29**, 853.

14. Huang, Z.; Maness, P. C.; Blake, D. M.; Wolfrum, E. J.; Smolinski, S. L.; Jacoby, W. A. (2000). Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A* **130**, 163.
15. Rincón, A. G.; Pulgarín, C. (2005). Use of coaxial photocatalytic reactor (CAPHORE) in the TiO_2 photo-assisted treatment of mixed *E. coli* and *Bacillus* sp. and bacterial community present in wastewater. *Catal. Today* **101**, 331.