Remoción de contaminantes microbiológicos presentes en agua de escorrentía urbana mediante pavimentos permeables fotocatalíticos

Rosangel Ortega Villar, Claudia Coronel Olivares, Liliana Lizárraga Mendiola, Rosa Icela Beltrán Hernández, Carlos Alexander Lucho Constantino y Gabriela A. Vázquez-Rodríguez

Abstract

Pervious pavements are low-impact developments that allow the mitigation of the negative impacts of urban runoff, because they enable its infiltration and treatment. In this study we evaluated the microbial removal capacity of pervious pavements covered by a photocatalytic layer of Fe₂O₃ nanoparticles. Pervious concrete specimens were made, which presented a water permeability (677.9 L/m²·min) and a compressive strength (78.28 kg/cm²) complying with the Mexican standards. These pavements were covered by a photocatalytic layer of Fe₂O₃ nanoparticles at two concentrations (3% and 5%). After activation, the specimens received synthetic urban runoff with one microbial indicator (*Escherichia coli, Pseudomonas aeruginosa* or *Enterococcus faecalis*) at known concentration. The specimens removed the indicator in the following order: *E. coli > P. aeruginosa > E. faecalis*. Although the role of the nanoparticles has to be elucidated yet, the pervious pavements demonstrated their potential in the reduction of the microbial pollution of urban runoff.

Disinfection, infiltration, low-impact development, nanoparticles

Introducción

El agua de escorrentía urbana (AEU) es el componente del ciclo hidrológico que representa la acumulación de agua pluvial en áreas urbanizadas. Se le asocia con varios efectos ambientales negativos; en primer lugar, es la causa más frecuente de inundaciones en el medio urbano (Vázquez-Rodríguez e Iturbide, 2015). En segundo lugar, el AEU vehicula numerosos contaminantes, razón por la cual se le considera una fuente de contaminación difusa importante, quizás la más significativa en países industrializados. Para mitigar estos problemas, existen las tecnologías de bajo impacto (LID por sus siglas en inglés), que también permiten la prevención de la contaminación que representa el AEU y la mejora de ecosistemas urbanos (Baek *et al.*, 2015). Así, el objetivo de las técnicas LID es reducir *in situ* el volumen del agua de escorrentía reestableciendo la capacidad de infiltración de las superficies urbanas (Martin-Mikle *et al.*, 2015).

Entre las tecnologías LID más comunes se encuentran las celdas de biorretención, las azoteas verdes y los pavimentos permeables (Ahiablame *et al.*, 2012). Un pavimento permeable típico consiste en una mezcla de concreto elaborado con poco o ningún agregado fino, lo que forma poros más grandes en su estructura que en un concreto convencional (Haselbach *et al.*, 2006). Estos poros son los que facilitan la infiltración del agua y por tanto la recarga de los acuíferos subyacentes (Bentz, 2008). Asimismo, son comparables a un filtro, y permiten mejorar la calidad del agua que reciben. Sin embargo, existen muy pocos reportes que señalen su eficacia en la remoción de los contaminantes típicos de las escorrentías urbanas. Para potenciar su efectividad, recientemente se han desarrollado pavimentos permeables con una capa fotocatalítica en la superficie, por lo general a base de nanopartículas de dióxido de titanio (TiO₂). No obstante, el uso del TiO₂ se cuestiona cada vez más, ya que diversos estudios han sugerido daños potenciales a la salud humana y de los ecosistemas (Zhu *et al.*, 2012). En este trabajo se exploró la posibilidad de remover los contaminantes microbiológicos presentes en un AEU sintética en pavimentos permeables provistos de una capa fotocatalítica de nanopartículas de Fe₂O₃.

Metodología

Se elaboraron los pavimentos permeables con los materiales especificados en Tabla 2.1, los cuales se introdujeron en una revolvedora mecánica de marca Gilson y se mezclaron por minuto y medio. La mezcla se vació en moldes de PVC de 15 cm de diámetro y 10 cm de altura. Transcurridas 24 h, los especímenes se introdujeron a una máquina de curado por $5.25 \text{ h} \pm 30 \text{ min}$ (INVE-412-07).

 Tabla 2.1 Proporción y granulometría de los materiales

Para 1m³		Granulometría de la Grava	
Material	Porcentaje	No. De Tamíz	Porcentaje
Agua	140 Lt.	1/2''	40%
Arena	127.5 kg/m ³	3/8''	30%
Cemento	350 kg/m ³	1/4''	20%
Grava	1275 kg/m ³	No. 4	10%

Los especímenes se dejaron secar totalmente antes de que se les aplicara la capa fotocatalítica, para lo cual se emplearon nanopartículas (NP) de Fe₂O₃ en polvo (< 50 nm, Sigma Aldrich). Se probaron dos proporciones de NP en el recubrimiento (3% y 5% de NP de acuerdo al peso del cemento), que se mezclaron con 20 g de cemento y 10 mL de agua (Hassan *et al.*, 2012). Para el espécimen testigo, se sustituyeron las NP por suelo (la cantidad utilizada fue 3%, ya que si se adiciona más suelo pueden obstruirse los poros superficiales del pavimento permeable). La mezcla húmeda se aplicó con una brocha.

Los especímenes se analizaron por espectrometría de fotoelectrones con fuente de rayos X (XPS). Para las pruebas de resistencia a la compresión se elaboraron cilindros de 30 cm de alto y 15 cm de diámetro (siguiendo la granulometría indicada en la Tabla 1). Los cilindros se colocaron en la máquina de compresión (Controls modelo 50-C43C04) y se les aplicó presión hasta llegar a la falla; en ese momento la máquina señaló el valor de la carga resistida (IMCYC, 2011). Para las pruebas de permeabilidad se elaboró una loza de 7 cm de espesor y con un área de 15 cm x 15 cm (siguiendo la granulometría de la Tabla 1). Se vertieron 15 L de agua a la losa permeable y se tomó el tiempo de infiltración del agua a través de la losa.

En la preparación del agua sintética microbiológica se utilizaron *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* y *Enterococcus faecalis*. Primero, estos se sembraron en agar de soya tripticaseína y se incubaron a 37°C por 24 h. Luego se tomó una asada y se sembró en caldo de soya tripticaseína, tras lo cual se midió la absorbancia a 550 nm. Con este valor se hizo una interpolación utilizando la escala de McFarland, para conocer la concentración bacteriana en el caldo nutritivo. El agua sintética microbiológica se preparó por separado para cada microorganismo.

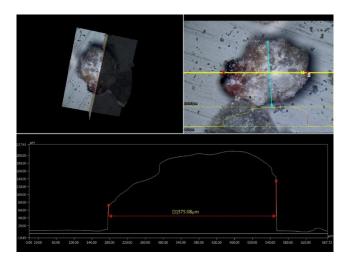
Los pavimentos permeables fotocatalíticos se activaron utilizando una lámpara UV de la marca Entela® con una longitud de onda de 365 nm (Yu, 2013). La distancia entre el pavimento y la lámpara UV fue de 10 cm. Los especímenes se expusieron a la luz durante 60 min; para garantizar una activación homogénea, se giraron 180° a los 30 min. La activación se llevó a cabo en una caja que impidió el paso de la luz externa (Du *et al.*, 2016). Finalizada la activación se inició la alimentación del agua microbiológica sintética a través de los pavimentos permeables. Los especímenes se alimentaron por la parte superior con un flujo de 500 mL/h de agua sintética microbiológica con una bomba peristáltica (Masterflex®, E.U.A.) y un motor de 12 V con hélices.

Estas condiciones equivalen a la precipitación de 212 mm, que es comparable al máximo mensual reportado para el periodo 1981-2000 en la ciudad de Pachuca (SMN, 2017). El agua de salida de los especímenes se captó con un embudo de plástico y en matraces estériles. Posteriormente se hicieron tres diluciones de esta agua, de las que se sembraron 100 µL en cajas de con agar de soya tripticaseína. Se incubaron por 24 horas y luego se hizo el conteo de colonias. Se siguió el mismo procedimiento para el agua sintética microbiológica de entrada y salida.

Resultados y discusión

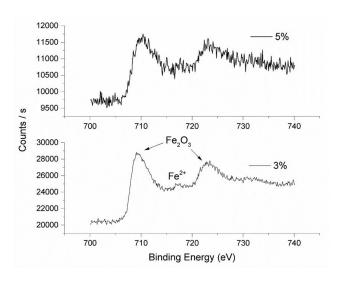
Los pavimentos permeables se obtuvieron de acuerdo a lo descrito anteriormente y se sometieron a análisis mineralógicos. En la Fig. 2.1 se observa que las NP de óxido de hierro sí se fijaron a la superficie de concreto, ya que en las micrografías se presentan pequeños cúmulos marrones que las ponen en evidencia. En el grafico. 2.1 se muestran los espectros XPS obtenidos para los pavimentos permeables fotocatalíticos. En ellos se observa que la interacción del Fe₂O₃ con el concreto modifica la superficie estudiada. Paradójicamente, se detectó una mayor intensidad de la señal en el concreto con 3% de NP que en el de 5%.

Figura 2.1 Perfil de profundidad a la altura máxima de la muestra de pavimento permeable con capa fotocatalítica (3% de NP)



Una mayor cantidad de Fe₂O₃ en la superficie del pavimento modifica considerablemente la composición y las propiedades de la superficie (Watts y Wolstenholme, 2003).

Grafico 2.1 Espectros de XPS de los pavimentos permeables con capa fotocatalítica



Se evaluó la resistencia a la compresión de dos especímenes, que fue 78.28 kg/cm² en promedio. Este valor permite denominar al pavimento construido como permeable, ya que según el Instituto Mexicano del Cemento y del Concreto (IMCYC, 2011) se consideran como aceptables valores comprendidos entre 35 y 280 kg/cm².

•

En cuanto a la permeabilidad, se midió un valor promedio de 677.9 L/m²·min. De acuerdo al IMCYC, la velocidad de drenaje a través del pavimento permeable depende del tamaño de los agregados y de la densidad de la mezcla, y generalmente varía entre 81 a 730 L/min²·min. Por lo tanto, puede concluirse que la permeabilidad del pavimento permeable elaborado es muy buena, ya que se acerca al límite superior establecido por el IMCYC (2011).

Se midió el potencial de remoción de contaminantes microbiológicos en los pavimentos permeables recubiertos con NP (3% y 5%) y en un espécimen testigo, desprovisto de recubrimiento de NP. La remoción de *E. coli* a través de los pavimentos permeables fotocatalíticos fue completa, ya que no se detectó a este organismo en los efluentes. Esto equivale a la remoción de 3.5-3.7 Log UFC/mL (Grafico 2.2). Estos valores obtenidos son ligeramente parecidos a los reportados en estudios previos (Tota-Maharaj y Scholz, 2010), en los que se obtuvo una remoción entre 3.5 y 4.5 Log UFC/mL de las concentraciones de *E. coli*, coliformes fecales y estreptococos fecales en AEU luego de su paso por pavimentos permeables acoplados a bombas de calor subterráneas. Las remociones que medimos y las reportadas en el citado estudio (Tota-Maharaj y Scholz, 2010) son mayores a las reportadas para otras tecnologías LID (Li *et al.*, 2012).

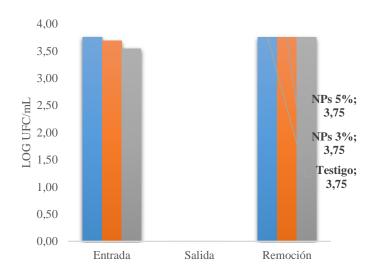


Grafico 2.2 Remoción de Escherichia coli en los pavimentos permeables

En estudios que han evaluado el transporte de microorganismos a través de medios porosos, se han mencionado varios factores que lo afectan, tales como la carga superficial, la hidrofobicidad, el tamaño, la movilidad y la forma de las células, así como su estado fisiológico y quizás su tipo de pared (*i.e.*, si se trata de organismos Gram positivos o negativos) (Smets *et al.*, 1999; Mitik-Dineva *et al.*, 2009; Park *et al.*, 2010). Dado que estos factores varían de especie, la eficiencia de remoción microbiana en un pavimento permeable dependerá del tipo de indicador que se utilice.

Las bacterias Gram positivas poseen una pared celular gruesa, con capas de peptidoglicano y ácido teitoico, las cuales proveen protección hasta cierto punto ya que obstruyen la penetración de radicales libres (Binas *et al.*, 2017). Las bacterias Gram negativas como *E. coli* y *P. aeruginosa* no cuentan con esta protección; así, su pared más delgada sería más susceptible al ataque de los radicales libres producidos por las NP. La actividad fotocatalítica puede ocasionar alteraciones en la estructura celular, inactivación microbiana y posible destrucción (Binas *et al.*, 2017). Sin embargo, en los experimentos que aquí se reportan no fue posible distinguir el papel de las NP en la remoción de *E. coli* alcanzada por los pavimentos permeables, puesto que en los dos especímenes recubiertos con ellas fue similar a la que mostró el testigo.

La eliminación de *P. aeruginosa* se muestra en la Fig. 4, en la cual se observan diferencias entre las contaminaciones conseguidas por los distintos pavimentos permeables. El espécimen con un recubrimiento de 3% de NP permitió remover 4.496 Log UFC/mL, mientras que el testigo y el pavimento con 5% de NP eliminaron 4.66 y 2.368 Log UFC/mL, respectivamente (Grafico 2.3). Estos resultados podrían indicar que la mayor adherencia de las NP en el recubrimiento al 3%, puesta en evidencia por los resultados del análisis de XPS descritos anteriormente, se tradujo en una mayor eficacia de eliminación de *P. aeruginosa*.

Esta bacteria posee algunas de las características ya mencionadas que favorecen la adhesión bacteriana a medios sólidos, tales como ser móvil, Gram negativa, y con forma bacilar (Smets *et al.*, 1999). A pesar de compartir estas características con *E. coli*, se removió en un menor grado. Esta menor adherencia de *P. aeruginosa* a los pavimentos permeables con respecto a la de *E. coli* puede atribuirse a que es menos electronegativa (Mitik-Dineva *et al.*, 2009); si las superficies del pavimento permeable estuvieran cargadas positivamente (lo cual se desconoce), esto podría explicar la menor retención de *P. aeruginosa* en los pavimentos permeables.

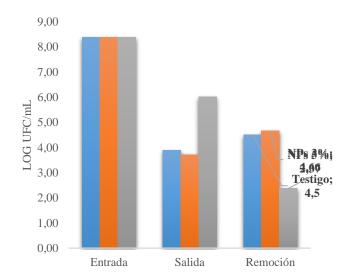


Grafico 2.3 Remoción de Pseudomonas aeruginosa en los pavimentos permeables

La eliminación de *Enterococcus faecalis* en los pavimentos permeables fue la menor entre las que se midieron para los organismos estudiados; su eficacia se muestra en el grafico 2.5. *Enterococcus faecalis* posee rasgos que favorecen su transporte en medios porosos: no es móvil, es Gram positiva y tiene una forma esférica (Park *et al.*, 2010). Así, es de esperar que los pavimentos permeables sean poco eficaces para remover este indicador.

Las remociones conseguidas de *Enterococcus faecalis* en los pavimentos permeables estuvieron comprendidas entre 0.3-0.39 Log UFC/mL; estos valores son comparables a la eliminación de enterococos alcanzada en un biofiltro de arena (Peng *et al.*, 2016). La escasa afinidad de *Enterococcus faecalis* por los medios porosos ha sido reportada por otros autores (Cheng *et al.*, 2012). El tipo de pared celular de *Enterococcus faecalis* podría, como ya se mencionó, brindarle una protección adicional frente a un fotocatalizador. Sin embargo, el efecto de la capa de NP en la remoción de este indicador tampoco pudo ponerse en evidencia, ya que el testigo prácticamente mostró la misma eficacia que el espécimen recubierto con 5% de Fe₂O₃.

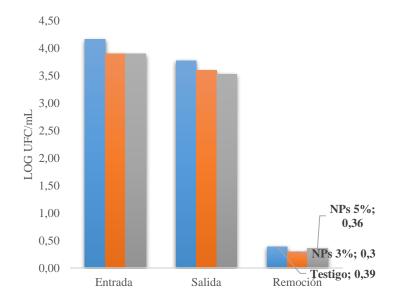


Figura 2.4 Remoción de Enterococcus faecalis en los pavimentos permeables fotocatalíticos.

Conclusiones

Se construyeron especímenes de pavimentos permeables con una resistencia a la compresión y una permeabilidad hídrica adecuados según los estándares del IMCYC. Estos especímenes se recubrieron con 3 y 5% de NP de Fe₂O₃ que se integraron correctamente a la mezcla de concreto, según lo reflejaron los análisis mineralógicos. Al evaluar la remoción de *E. coli*, *P. aeruginosa* y *E. faecalis* en aguas de escorrentía sintéticas, se encontró que los especímenes construidos resultaron ser efectivos en cuanto a la eliminación de estos indicadores, pero en grado diferente para cada uno de ellos. Así, la eficacia de la remoción de los pavimentos permeables siguió este orden: *E. coli* > *P. aeruginosa* > *E. faecalis*. No se encontraron reportes de efectividad de pavimentos permeables fotocatalíticos con respecto a remoción de contaminantes microbiológicos.

Referencias

Ahiablame, L. M., Engel, B. A., Chaubey, I. (2012). Effectiveness of low impact development practices: literature review and suggestions for future research. *Water, Air, & Soil Pollution*, 223(7), 4253-4273.

Baek, S. S., Choi, H. D., Jung, W. J., Lee, J. H., Lee, H., Yoon, S. K., Cho, H. K. (2015). Optimizing low impact development (LID) for stormwater runoff treatment in urban area, Korea: Experimental and modeling approach. *Water Research*, 86, 122-131.

Bentz, P. D. (2008). Virtual pervious concrete: Microstructure, percolation, and permeability. *ACI Material Journal*, 105, 1-3.

Binas V., Venieri, D., Kotzias, D., Kiriakidis, G. (2017). Modified TiO₂ based photocatalysts for improved air and health quality. *Journal of Materiomics*, 3, 3-16.

Chen, G., Walker, S. L. (2012). Fecal indicator bacteria transport and deposition in saturated and unsaturated porous media. *Environmental Science and Technology*, 46(16), 8782-8790.

Du, F., Zuo, X., Yang, Q., Yang, B., Li, G., Ding, Z., Zhu, K. (2016). Facile assembly of TiO₂ nanospheres/SnO₂ quantum dots composites with excellent photocatalyst activity for the degradation of methyl orange. *Ceramics International*, 42(11), 12778-12782.

Hasselbach, M. L., Valavala, S., Montes, F. (2006). Permeability predictions for sand-clogged Portland cement pervious concrete pavement systems. *Journal of Environmental Management*, 81, 42-49.

Hassan, M. M., Dylla, H., Mohammad, L. N., Rupnow, T. (2012). Methods for the application of titanium dioxide coatings to concrete pavement. *International Journal of Pavement Research and Technology*, 5(1), 12-20.

IMCYC (2011). Hacia una construcción sustentable. *Construcción y Tecnología en concreto*. Recuperado de http://www.imcyc.com/revistacyt/jun11/arttecnologia.htm

INVE 412-07. Ensayo de fabricación, curado acelerado y resistencia a la compresión de especímenes de concreto.

Li, Y. L., Deletic, A., Alcazar, L., Bratieres, K., Fletcher, T. D., McCarthy, D. T. (2012). Removal of *Clostridium perfringens*, *Escherichia coli* and F-RNA coliphages by stormwater biofilters. *Ecological Engineering*, 49, 137-145.

Martin-Mikle, J. C., de Berus, K., Julian, P. J., Mayer, M. P. (2015). Identifying priority sites for low impact development (LID) in a mixed-use watershed. *Landscape and Urban Planning*, 140, 29-41.

Mitik-Dineva, N., Wang, J., Truong, V. K., Stoddart, P., Malherbe, F., Crawford, R. J., Ivanova, E. P. (2009). *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, and *Staphylococcus aureus* attachment patterns on glass surfaces with nanoscale roughness. *Current Microbiology*, 58(3), 268-273.

Park, S. J., Kim, S. B., Kim, K. W. (2010). Analysis of bacterial cell properties and transport in porous media. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 45(6), 682-691.

Peng, J., Cao, Y., Rippy, M. A., Afrooz, A. R. M., Grant, S. B. (2016). Indicator and Pathogen Removal by Low Impact Development Best Management Practices. *Water*, 8(12), 600.

Smets, B. F., Grasso, D., Engwall, M. A., Machinist, B. J. (1999). Surface physicochemical properties of *Pseudomonas fluorescens* and impact on adhesion and transport through porous media. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 14(1), 121-139.

SMN (2017). Normales Climatológicas 1981-2000, Estación Pachuca, Hgo. Servicio Meteorológico Nacional, Comisión Nacional del Agua, México.

Tota-Maharaj, K., Scholz, M. (2010). Efficiency of permeable pavement systems for the removal of urban runoff pollutants under varying environmental conditions. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 29, 358-369.

Vázquez-Rodríguez, G. A., Iturbe, U. (2015). Ciudades Permeables. ¿Cómo ves?, 183, 16-19.

Watts, F. J., Wolstenholme, J. (2003). An introduction to surface analysis by XPS and AES. Wiley, Londres.

Yu, J. C. (2003). Deactivation and regeneration of environmentally exposed titanium dioxide (TiO₂) based products. (Testing Report). Hong Kong, Environmental Protection Department, HKSAR.

Zhu, Y., Eaton, J. W., Li, C. (2012). Titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles preferentially induce cell death in transformed cells in a Bak/Bax-independent fashion. *PloS One*, 7(11), e50607.