

**INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN DE LA MATRIZ DE AGUA
EN EL PROCESO DE DESINFECCIÓN FOTOCATALÍTICA**

EDWING ALEXANDER VELASCO ROZO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2010

**INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN DE LA MATRIZ DE AGUA
EN EL PROCESO DE DESINFECCIÓN FOTOCATALÍTICA**

EDWING ALEXANDER VELASCO ROZO

Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de:

Ingeniero Químico

Director

Prof. SONIA AZUCENA GIRALDO DUARTE

Co-Director

Prof. ARISTÓBULO CENTENO HURTADO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2010

DEDICATORIA

Este trabajo lo dedico a DIOS, mi principal compañía.

A mi madre Luz Marina y a mis hermanos quienes fueron mi motor y voluntad.

A mi Xiommy, quien sonreía para hacer los días más alegres y me indicaba siempre la ruta más fácil para evadir los obstáculos.

A Javier por su apoyo incondicional.

A Marina Camacho y Ramiro Rozo por sus sabios consejos

A mi familia y en especial a Liseth, Diana, Fabian, Victor y Ramirito por tener siempre una voz de aliento.

AGRADECIMIENTOS

Este proyecto fue gracias a la financiación de COLCIENCIAS.

A la Universidad Industrial de Santander y en especial a la escuela de Ing. Química, por formarme académicamente.

A los profesores Sonia Giraldo y Aristóbulo Centeno, por la oportunidad de pertenecer al CICAT y por sus enseñanzas y aportes necesarios para la realización de esta investigación.

A los miembros del CICAT por su tolerancia y colaboración brindada durante el desarrollo de este trabajo, en especial a la estudiante de Maestría Andrea Liliana Moreno.

A todas las personas que me brindaron su confianza y apoyo.

TABLA DE CONTENIDO

	pág
INTRODUCCIÓN.....	1
1. MARCO TEÓRICO.....	3
2. SECCIÓN EXPERIMENTAL	7
2.1 METODO DE CULTIVO DE LA CEPA BACTERIANA.....	7
2.2 REACCIONES DE FOTODESINFECCIÓN	7
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	9
3.1 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE LA SAL INORGÁNICA EN LA MATRIZ DE AGUA	9
3.1.1 Influencia del NaCl.....	9
3.1.2 Influencia del CaCO ₃	12
3.1.3. Influencia del MgSO ₄	14
3.2 EFECTO DEL PH EN LAS REACCIONES DE DESINFECCIÓN FOTOCATALÍTICA	16
3.3 DESINFECCIÓN DE <i>E. COLI</i> EN PRESENCIA DE VARIAS SALES SIMULTÁNEAMENTE	19
3.4 ANALISIS DE LA CINÉTICA DE DESINFECCIÓN.....	22
CONCLUSIONES	24
RECOMENDACIONES.....	25
BIBLIOGRAFÍA.....	26

LISTA DE FIGURAS

	pág
Figura 1. Proceso de excitación del catalizador.....	3
Figura 2. Desinfección fotoquímica en presencia de NaCl	10
Figura 3. Desinfección fotoquímica en presencia de CaCO ₃	12
Figura 4. Desinfección fotoquímica en presencia de MgSO ₄	14
Figura 5. Desinfección fotoquímica en presencia de CaCO ₃ (2 mmol/L) con	18
Figura 6. Desinfección fotoquímica en presencia de NaCl (2 mmol/L)	19
Figura 7. Desinfección fotoquímica en presencia de CaCO ₃ (0.48 mmol/L), NaCl (0.19 mmol/L), MgSO ₄ (0.037 mmol/L).....	20
Figura 8. Comparación de los parámetros cinéticos.....	23

LISTA DE TABLAS

	pág
Tabla 1. Concentración de algunos aniones en el agua natural.....	8
Tabla 2. Concentración de aniones adsorbida en TiO ₂ antes de la reacción.....	9
Tabla 3. Constantes de velocidad K _c (M ⁻¹ s ⁻¹).....	15
Tabla 4. Potenciales redox de algunas especies oxidantes.....	16
Tabla 5. Influencia de cada anión en el tiempo de desinfección efectivo.....	17
Tabla 6. Influencia del pH en el tiempo de desinfección efectivo.....	21

LISTA DE ANEXOS

	pag
ANEXO A. Grafica de los resultados de desinfección fotolítica (ajustados mediante el modelo cinético)	30
ANEXO B. Grafica de los resultados de desinfección fotocatalítica (ajustados mediante el modelo cinético)	31

RESUMEN

TITULO: INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN DE LA MATRIZ DE AGUA EN EL PROCESO DE DESINFECCIÓN FOTOCATALÍTICA*

AUTOR: EDWING ALEXANDER VELASCO ROZO**

PALABRAS CLAVES: fotólisis, fotocátalisis, sales inorgánicas, cinética, microorganismos, desinfección.

La desinfección fotocatalítica del agua fue influenciada por la presencia de sales inorgánicas como el MgSO_4 , NaCl y CaCO_3 (cuyos aniones están presentes en mayor concentración en las fuentes naturales de agua de la región) y las modificaciones en el pH inicial del medio. Esto se determinó mediante la iluminación controlada (en una cámara suntest CPS+, a una potencia de irradiación de 250 W/m^2) de reactores batch consistentes en frascos de borosilicato cargados con la cepa bacteriana *E. coli* ATCC 11229 a concentración de 10^7 UFC/mL, 0.25 g/L de TiO_2 Degussa P25 y una o varias sales a 0.02 , 0.2 y 2 mmol/L

Las sales tienen un efecto inhibitorio en el proceso de desinfección fotocatalítica ($\text{NaCl} > \text{CaCO}_3 \gg \text{MgSO}_4$). Sin embargo, la variación en la concentración (0.2 a 2 mmol/L) de cada sal no afectó considerablemente la muerte bacteriana. El ajuste (disminución) del pH inicial en el sistema de reacción fotocatalítico en presencia de una o varias sales, disminuyó considerablemente el tiempo de desinfección de la *E. coli*.

Los resultados se analizaron utilizando el modelo de la cinética de desinfección propuesto por Marugán, el cual permitió calcular para cada reacción los siguientes parámetros: constante cinética (k), constante de pseudo adsorción (K) y coeficiente de inhibición (n). Los valores de K y n , calculados para todos los procesos fotocatalíticos en presencia de sales inorgánicas estuvieron cercanos a $7 \times 10^{-7} \text{ UFC mL}^{-1} \text{ min}^{-1}$ y 1.12 respectivamente; a diferencia del parámetro k que varió considerablemente indicando que un posible mecanismo que causa la inhibición de la desinfección, es la captura de especies oxidantes liberadas en la fotocátalisis por los aniones de las sales presentes en el proceso.

*Proyecto de Grado

** Facultad de Ing. Físico-Químicas. Escuela de Ing. Química.
Prof. Sonia A. Giraldo. Prof. Aristóbulo Centeno

ABSTRACT

TITLE: INFLUENCE OF THE COMPOSITION OF THE MATRIX OF WATER IN THE PROCESS OF DISINFECTING PHOTOCATALYTIC *

AUTHOR: EDWING ALEXANDER VELASCO ROZO**

KEYWORDS: photolysis, photocatalysis, inorganic salts, kinetic, microorganisms, disinfection.

The photocatalytic disinfection of water was influenced by the presence of inorganic salts such as MgSO₄, NaCl and CaCO₃ (whose anions are present in greater concentration in natural water sources in the region) and changes in the initial pH of the medium. This was determined by controlled lighting (in a CPS+ suntest, a radiation power of 250 W/m²) batch reactor consisting of borosilicate glass bottles filled with the bacterial strain E. coli ATCC 11 229 at a concentration of 107 CFU / mL, 0.25g / L of Degussa P25 TiO₂ and one or some salts to 0.02, 0.2 and 2 mmol / L.

The salts have an inhibitory effect on the photocatalytic disinfection process (NaCl > CaCO₃ >> MgSO₄). However, the variation in the concentration (0.2 to 2 mmol / L) of each salt does not significantly affect bacterial killing. The adjustment (decrease) in initial pH in the photocatalytic reaction system in the presence of one or more salts, decreased the disinfection time of E coli.

The results were analyzed using the kinetic disinfection model proposed by Marugan, which allowed to calculate for each reaction the following parameters: kinetic constant (k), pseudo adsorption constant (K) and coefficient of inhibition (n). The values of K and n, calculated for all the photocatalytic processes in the presence of inorganic salts were approximate to 7 x 10⁻⁷ CFU mL⁻¹ min⁻¹ and 1.12 respectively in contrast to the parameter k varied considerably, indicating that a possible mechanism cause inhibition of disinfection is the capture of oxidants species released in the photocatalytic by the anions of the salts present in the process.

*Final studies work report.

** Physical – Chemistry Engineering Faculty. Chemical Engineering School.
Prof. Sonia A. Giraldo. Prof. Aristóbulo Centeno

INTRODUCCIÓN

En América Latina, aproximadamente el 4.45% de las muertes de menores de 5 años son causadas por infecciones provenientes del agua [1]. Uno de los procesos más utilizados para disminuir el riesgo de ingestión de microorganismos es la cloración del agua. Sin embargo, la desinfección con cloro deja subproductos llamados DBP (Desinfección by-products) como los trihalometanos (THM) y ácidos haloacéticos (HAAs) perjudiciales para la salud, ya que son causantes de mutaciones, cánceres y disfunción hormonal. Otros procesos parecidos a la cloración, generalmente reducen la formación de THM y HAAs, pero incrementan los niveles de otros DBP potencialmente tóxicos [2-3].

Una alternativa para sustituir o complementar estos procesos deficientes es la fotocatalisis. Esta técnica consiste en irradiar un fotocatalizador (TiO_2 , ZnO , etc.) con luz UV ($\lambda < 385 \text{ nm}$), en presencia de agua o aire que para producir una reacción química en la interfaz sólido/líquido o sólido/gas, generando especies altamente oxidantes que provocan la destrucción de sustancias orgánicas y desactivación de virus y bacterias [4]. Sin embargo, la eficiencia de estos procesos depende de varios parámetros como la concentración del catalizador, la intensidad de la luz irradiada, la concentración inicial de microorganismos, la presencia de otras sustancias, orgánicas o inorgánicas, la temperatura, el pH del medio y la geometría del reactor, entre otras [5].

Debido a que el proceso de desinfección fotocatalítica, puede ser influenciado por sales inorgánicas que generalmente están presentes en las fuentes de agua natural, es imperativo hacer un análisis detallado de la forma como estas sales interactúan con la luz, el fotocatalizador y las bacterias. Para tal fin, se han diseñado técnicas de laboratorio que permiten analizar el proceso de desinfección fotocatalítico, mediante la iluminación controlada de una suspensión de microorganismos en agua en presen

cia del fotocatalizador y sustancias inorgánicas, midiéndose en intervalos de tiempo la tasa de muerte bacteriana[6].

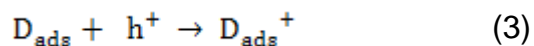
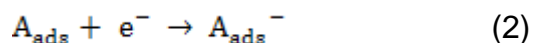
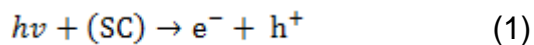
El propósito de esta investigación es analizar en un proceso de desinfección fotocatalítico, la influencia de una o varias sales inorgánicas; esta influencia se puede determinar, comparando los resultados de la desinfección (bacterias sobrevivientes vs tiempo de iluminación y/o oscuridad) e interpretando los resultados de los parámetros calculados mediante el modelo de la cinética de desinfección propuesto por Marugán *et al.* [7].

Para este estudio, se utilizó como microorganismo modelo la cepa bacteriana *E. coli* ATCC 11229, ya que es un indicador de la existencia de contaminación fecal en el agua [26]. Como fotocatalizador se utilizó el TiO_2 (Degussa P-25), puesto que es el semiconductor que presenta los mejores desempeños fotocatalíticos. [27]

1. MARCO TEÓRICO

Se define la *fotocatálisis* como la aceleración de una fotorreacción mediante la presencia de un catalizador [8-9]. Tanto la luz como el catalizador son elementos necesarios. El término fotocatalisis incluye un proceso según el cual se produce una alteración fotoquímica de alguna especie química como resultado de la absorción de radiación por otra especie fotosensible que es, en este caso, el catalizador.

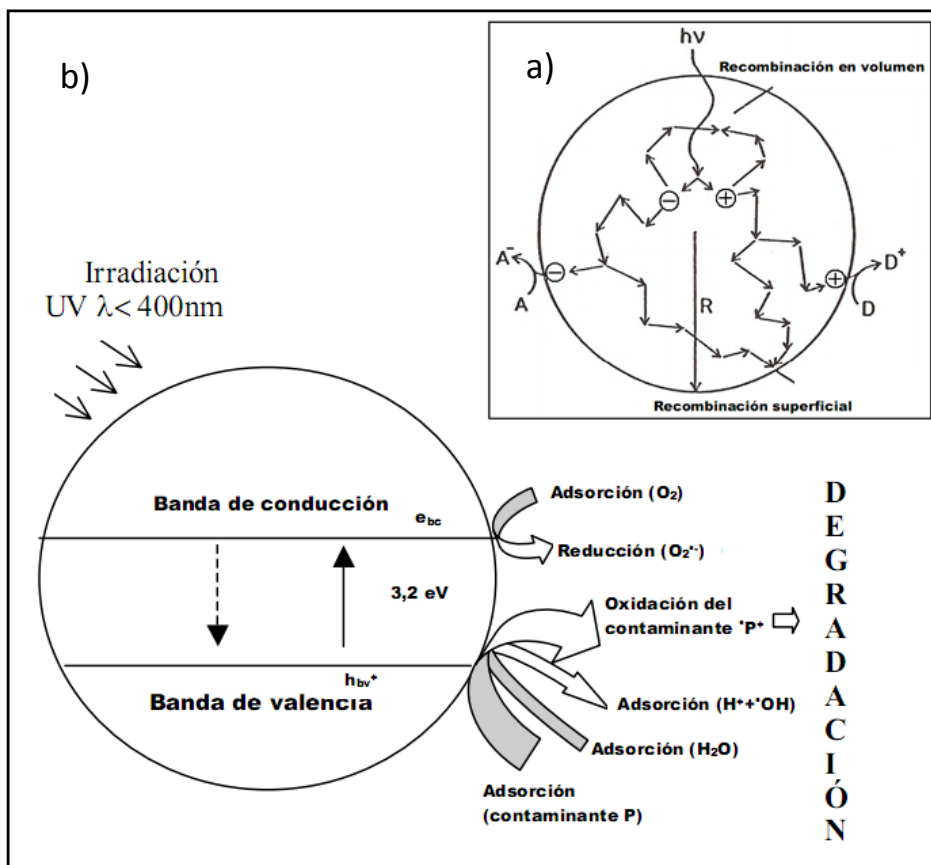
El concepto de *fotocatálisis heterogénea* es simple: se trata del uso de un sólido semiconductor (SC) que al ser irradiado ocurre una absorción de los fotones ($h\nu$) que aportan la energía suficiente para que los electrones de la banda de valencia pasen a la banda de conducción, generando electrones libres (e^-) en la banda de conducción y huecos (h^+ , sitios aceptores de electrones) en la banda de valencia; dando lugar a pares electrón-hueco Ec (1). Simultáneamente, en presencia de una fase fluida (gas o líquido) ocurre una adsorción espontánea de moléculasceptoras (A_{ads}) y de moléculas donoras (D_{ads}) que reaccionan con los e^- y h^+ formados, respectivamente, teniendo lugar una oxido-reducción en la superficie del catalizador Ec (2) y (3) [9-10].



Cada ion formado subsiguientemente reacciona para formar intermediarios y los productos finales. Cuando los pares electrón-hueco no reaccionan con las especies adsorbidas, se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar en el seno o en la superficie del catalizador (Figura 1a).

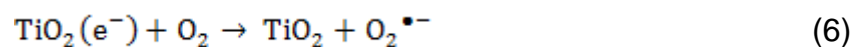
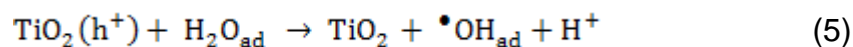
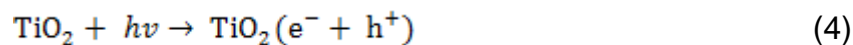
Es conocido que los mejores desempeños fotocatalíticos, se obtienen en la mayoría de los casos con el dióxido de titanio (TiO_2) [11, 12, 13].

Figura 1. Proceso de excitación del catalizador: (a) Rutas de los electrones y huecos fotogenerados en un semiconductor esférico. (b) Procesos que ocurren al exponer un semiconductor esférico a la iluminación.



Fuente: J. M. Herrmann [13].

Un ejemplo del anterior proceso se presenta al iluminar una suspensión de TiO_2 en agua (Figura 1b), dando lugar a las siguientes reacciones [14-15]:



Los productos de estas reacciones (radical hidroxilo, peróxido de hidrógeno, superóxido, etc.) llamados especies reactivas del oxígeno, (ROS: Reactive Oxygen Species) pueden provocar daños mortales (rompimiento de la membrana celular) sobre diversos microorganismos [16-17-18-19].

Aunque la luz por sí sola tiene un efecto bactericida, el TiO_2 en presencia de radiación (solar o con lámparas) inactiva los microorganismos más rápidamente [20-21]. La mayoría de las investigaciones se han realizado con TiO_2 Degussa-P25.

Las eficiencias fotocatalíticas de desactivación de microorganismos dependen de muchos factores, como son el diseño o geometría del fotorreactor, el tipo y forma de disposición del catalizador, la carga superficial de la bacteria y el catalizador (membrana celular negativa y superficie de TiO_2 cargada en función del pH), la composición química y pH del medio, la intensidad y continuidad de la irradiación, el modo de operación (flujos y tiempos de exposición), la temperatura, la concentración inicial de los microorganismos y la naturaleza de los mismos [22-23]. El tiempo de desinfección efectivo (TDE) es otra variable a tener en cuenta en el proceso de desinfección, este se refiere al tiempo que se requiere dejar en irradiación un sistema contaminado, para que después de la desinfección no haya recrecimiento bacteriano [6].

La naturaleza de la sal que contiene el medio acuoso de las suspensiones de bacterias puede tener un efecto importante sobre la velocidad y la cinética de la desinfección, igual que ocurre en la fotocátalisis de compuestos orgánicos. En particular, se conoce el efecto inhibitorio de distintos electrolitos, siendo el ion fosfato el de mayor influencia y el cloruro el que menos afecta a los procesos de desinfección fotocatalítica. Los fosfatos impiden la adsorción de aminoácidos sobre las partículas de TiO_2 , los carbonatos y otras especies pueden reaccionar con los radicales hidroxilos compitiendo así con los microorganismos y reduciendo la eficiencia del fotocatalizador [7-24].

El pH del agua puede afectar no sólo las bacterias sino también la carga superficial del TiO₂ y de esta manera favorecer o no la adsorción de las bacterias en la superficie del fotocatalizador y por consiguiente su desactivación, indicando que la desinfección por fotocatálisis resulta de un efecto acumulado de tres factores: modificación del pH, acción de la luz y ataque de las especies oxidantes [25-26-27-29].

La inactivación fotocatalítica de *E. coli* se ha modelado con éxito utilizando un sistema de dos ecuaciones cinéticas (Ec (8) y (9)) basadas en un mecanismo de reacción simplificado, con tres parámetros: la constante cinética (k_i), representa la velocidad de reacción de las ROS con la bacteria, la constante de pseudo-adsorción (K_i) que representa la interacción entre el catalizador y la bacteria y el coeficiente de inhibición (n_i) que cuantifica la inhibición producida por la creciente concentración de los productos de la lisis y oxidación de la bacteria en el sistema de reacción.

$$\frac{dC_{undam}}{dt} = -k \frac{KC_{undam}^n}{1+KC_{undam}^n + KC_{dam}^n} \quad (8)$$

$$\frac{dC_{dam}}{dt} = k \frac{KC_{undam}^n - KC_{dam}^n}{1+KC_{undam}^n + KC_{dam}^n} \quad (9)$$

Donde C_{undam} representa la población de la bacteria sin daños y C_{dam} es la parte de bacterias que se encuentran en el nivel intermedio de daños [7-30].

En comparación con ecuaciones empíricas usadas tradicionalmente para describir la cinética de inactivación bacteriana en procesos fotocatalíticos, los parámetros del modelo desarrollado por Marugán *et al* [7], tienen significado físico que hace más fácil la interpretación de resultados y la evaluación de la influencia de las diferentes variables del proceso.

2. SECCIÓN EXPERIMENTAL

En esta sección se describe la forma de cultivo y cuantificación de la cepa bacteriana, los equipos, materiales y métodos utilizados para realizar las reacciones de desinfección fotolítica y fotocatalítica, para analizar la influencia de una o varias sales inorgánicas a pH natural o ajustado a 7 ± 0.2 .

2.1 METODO DE CULTIVO DE LA CEPA BACTERIANA

La cepa bacteriana usada como microorganismo modelo fue la *Escherichia Coli* ATCC 11229 (*E. coli*). Dos colonias de *E. coli* se inocularon en 5 ml de medio nutritivo Luria Bertani (LB: triptona (Oxoid, al 1% p/v); extracto de levadura (Oxoid, al 0.5% p/v) y NaCl (Carlo Erba, al 1% p/v)) e incubaron durante 8 h a $35 \pm 2^\circ \text{C}$ con agitación constante a 100 rpm en condiciones aeróbicas. El caldo de cultivo resultante se adicionó a 25 mL de LB y se dejó en incubación nuevamente durante 15 h a las mismas condiciones de agitación y temperatura. Seguidamente se tomó una alícuota (1 ml de cultivo en fase de crecimiento estacionaria), se centrifugó a 3000 rpm durante 15 minutos y se recuperó el pellet de biomasa. Este se lavó dos veces en 1 ml de solución salina (0.85% p/v) previamente esterilizada, se resuspendió en 1 ml de agua esterilizada y se agregó al sistema de reacción. La concentración final de *E. Coli* en el sistema de reacción es alrededor de 10^7 unidades formadoras de colonias por ml (UFC/ml).

2.2 REACCIONES DE FOTODESINFECCIÓN

Los reactores *batch* consistentes en frascos de borosilicato de 50 ml. cargados con 49 ml de solución acuosa de una o varias sales inorgánicas, 1 ml de suspensión bacteriana (ver 2.1) y 0.25 g/L. de fotocatalizador (TiO_2 P-25 de Degussa) fueron iluminados dentro de una cámara de simulación solar (suntest CPS+ con control de temperatura, irradiación entre 300 a 800 nm y 7% de fotones emitidos UV-A, con sistemas de agitación multiposiciones externo), a una intensidad de radiación de 250 W/m^2 . Los reactores se expusieron a la irradiación de la luz por un periodo máximo de 3 h, tiempo durante el cual se tomaron muestras cada 10 min durante

la primera h y cada 30 min en las 2 h restantes. Para facilitar el análisis de la muestras tomadas en el periodo de reacción, se realizaron diluciones en serie de cada muestra en solución salina (0.05% p/v) que posteriormente fueron sembradas en cajas petri con Agar Recuento (AR, Merck). Estas se incubaron durante 18 h previas a su conteo; en este se calcula la concentración total de bacterias lastimadas y no lastimadas C_T (UFC/mL). Previo al inicio de reacción los reactores se mantuvieron en oscuridad durante 30 min con agitación constante a 100 rpm para promover el equilibrio de adsorción de iones por parte del catalizador.

Las sales inorgánicas utilizadas en las reacciones fueron de tipo analítico: carbonato de calcio (Carlo Erba), sulfato de magnesio (Merck) y/o cloruro de sodio (Merck). Se hicieron reacciones en presencia de cada sal a diferentes concentraciones (0.02 a 0.07, 0.2 y 2 mmol/L). En las reacciones donde se usaron varias sales, se tomo como referencia para preparar la mezcla la concentración de sales del agua natural (Tabla 1).

En la Tabla 1 se muestra la concentración de los aniones presentes en el agua tomada en el punto Puente Rojo de rio Frio.

Tabla 1. Concentración de algunos aniones en el agua natural.

ion	Concentración
sulfato	0,039 mmol/L
cloruro	0,19 mmol/L
bicarbonato	0,48 mmol/L

Fuente: Laboratorio Químico de Consultas Industriales de la UIS.

Para efectos de comparación se realizaron reacciones en ausencia de TiO_2 (fotolítica) y/o luz. Con el fin de evaluar la influencia del pH en el proceso de fotodesinfección, todas las reacciones se realizaron a pH natural (sin ajuste) y a pH neutro (ajustado a 7 ± 0.2); el ajuste del pH se realizó utilizando soluciones de NaOH o HCL a una concentración de 0.1 N.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

En este capítulo se muestran y analizan todos los resultados obtenidos en los experimentos de desinfección fotocatalítica de *E. coli*. En el análisis se discuten aspectos como la interacción sal-TiO₂, sal-bacteria y sal-TiO₂-bacteria.

3.1 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE LA SAL INORGÁNICA EN LA MATRIZ DE AGUA

El análisis de resultados de las reacciones se realiza sobre el efecto del anión y no en el efecto del catión. Esto es, porque el catión afecta los sitios e⁺ (que generan especies reductoras) poco perjudiciales para los microorganismos. Sin embargo, esto no descarta la contribución de los cationes, solo parcializa la investigación a la especie que más influye en el proceso de desinfección.

En la Tabla 2 se presenta la cantidad de aniones adsorbidos por 0,25g/L de catalizador antes de las reacciones hasta alcanzar equilibrio (oscuridad). Los aniones sulfato y cloruro fueron los más adsorbidos, mientras que el bicarbonato presentó la menor adsorción

Tabla 2. Concentración de aniones adsorbida en TiO₂ antes de la reacción

ion	concentracion inicial (mmol/L)	% Adsorbido
sulfato	2	9.25
cloruro	2	7.025
bicarbonato	2	2.56

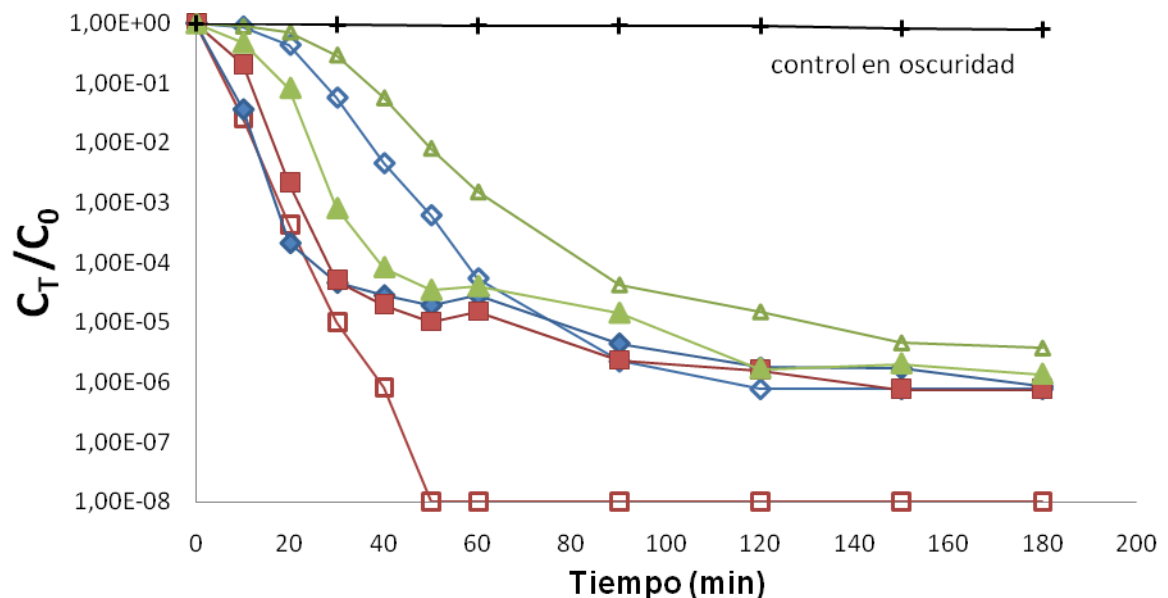
Fuente: El autor

3.1.1 Influencia del NaCl

La Figura 2. Muestra el comportamiento de la bacteria frente a las variaciones en la concentración de NaCl en los procesos fotocatalítico (sin TiO₂) y fotocatalítico (con TiO₂).

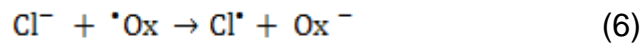
Al comparar las reacciones fotocatalíticas a diferentes concentraciones de NaCl, no se aprecia ninguna diferencia considerable. La presencia del catalizador afecta positivamente la muerte bacteriana, puesto que acelera el proceso de oxidación; esto puede se observar al comparar los resultados de desinfección con catalizador y sin catalizador para concentraciones de NaCl de 0.02 y 2 mmol/L. Sin embargo, este efecto tiende a aminorarse cuando el tiempo de iluminación sobrepasa los 50 min; esta aparente estabilización del proceso de desinfección se puede atribuir al efecto inhibitorio causado por el incremento acelerado de la concentración de los productos de la lisis y oxidación bacteriana. En otras palabras, debido a que se liberan muchos DBP en la reacción, los microorganismos restantes tienen en comparación con otros sistemas una mayor cantidad de sustancias orgánicas como barrera de protección contra las especies oxidantes.

Figura 2. Desinfección fotoquímica en presencia de NaCl: con 0.25 g/L TiO₂ (símbolo lleno), sin TiO₂ (símbolo vacío), 0.07 mmol/L (rombos), 0.2 mmol/L (cuadros) y 2 mmol/L de NaCl (triángulos). Intensidad de luz 250 W/m². Concentración inicial de *E. Coli* ATCC (C₀): 10⁷ UFC/mL.



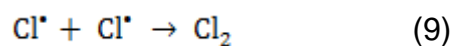
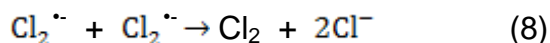
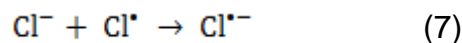
Fuente: El autor

A pesar de que se observa que la sal tiene un efecto inhibitorio a mayores concentraciones, en el rango de experimentación (0.02 a 2) mmol/L la diferencia no es tan significativa. Abdullah *et al* [31] establece que en la región (0.02 a 0.1) mmol/L la reducción en la fotoactividad de TiO₂ por el incremento en la concentración de NaCl, puede ser porque el anión reduce la velocidad de oxidación al neutralizar las especies oxidantes ([•]Ox) tales como los radicales [•]OH y HO₂[•] como se expresa mediante la ecuación (6):



Debido a que se presenta una alta adsorción de cloruros sobre TiO₂ en ausencia de luz (Tabla 3) causada probablemente por fuerzas de tipo físico como puentes de hidrógeno o interacciones de Van der Waals [25], estos Cl⁻ adsorbidos podrían bloquear los sitios fotoactivos de la superficie del TiO₂, inhibiendo la adsorción de agua hacia el catalizador; en este orden de ideas el Cl⁻ no compite con otras especies por los h⁺, sino que por el contrario impide que se fotogeneren, afectando la producción de especies oxidantes y posterior muerte bacteriana.

Según Gourmelon *et al* [32], a muy altas concentraciones, es posible que el incremento en la concentración de Cl⁻ produzca cambios en la permeabilidad de la membrana celular aumentando el flujo de sustancias nocivas al interior de la bacteria. Otros autores [25], proponen que a estas concentraciones (260 mmol/L), el exceso de Cl⁻ reacciona con el radical (Cl[•]) Ec (7) y se equilibra rápidamente con el radical anión (Cl₂^{•-}). La reacción entre varios Cl₂^{•-} Ec (8) y la recombinación de dos radicales Cl[•] Ec (9) son la forma de producción de Cl₂ el cual es también un desinfectante, que puede acelerar la inactivación.

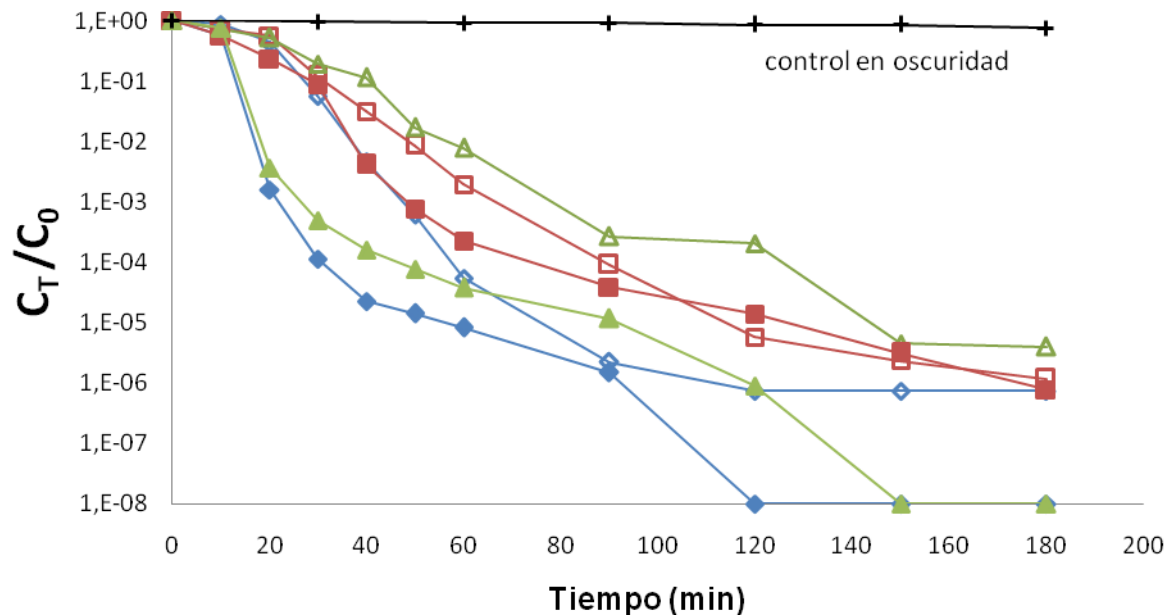


3.1.2 Influencia del CaCO_3

La Figura 3. Muestra el comportamiento de la bacteria frente a las variaciones en la concentración de CaCO_3 en los procesos fotolítico (sin TiO_2) y fotocatalítico (con TiO_2).

Para todas las concentraciones de carbonato de calcio los procesos fotocatalíticos fueron más eficientes que los procesos fotolíticos en términos de velocidades de desinfección y tiempo de muerte bacteriana.

Figura 3. Desinfección fotoquímica en presencia de CaCO_3 : con 0.25 g/L TiO_2 (símbolo lleno), sin TiO_2 (símbolo vacío), 0.04 mmol/L (rombos), 0.2 mmol/L (cuadros) y 2 mmol/L de CaCO_3 (triángulos). Intensidad de luz 250 W/m^2 . Concentración inicial de *E. coli* ATCC (C_0): 10^7 UFC/mL .

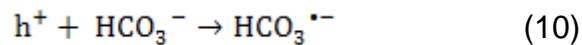


Fuente: El autor

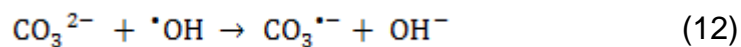
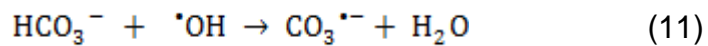
Para las reacciones sin TiO_2 , el aumento en la concentración de la sal tiene un efecto inhibitorio en la desinfección. La dilución de esta sal en agua a diferencia de las otras utilizadas en este trabajo, le da a la solución un color blancuzco. Esto permite pensar que las partículas de carbonato o bicarbonato ($\text{pH} > 8.3$ y $\text{pH} < 8.2$,

respectivamente) generan un apantallamiento que disminuye la cantidad de radiación que penetra al sistema, y por lo tanto una disminución en la producción de especies oxidantes [28].

En las reacciones con TiO_2 , se observa que los sistemas cuya concentración de carbonato de calcio fue de 0.04 y 2 mmol/L, siguen la misma tendencia enunciada anteriormente para el proceso fotolítico. Esto puede atribuirse a que probablemente el ion HCO_3^- ocupa los huecos (h^+) fotogenerados en la superficie del catalizador reduciendo la velocidad de desinfección. Según esto, el ion carbonato inhibe parcialmente la reacción fotocatalítica al generar una capa de carga negativa sobre la superficie del catalizador que a su vez disminuye la adsorción de la bacteria y las reacciones de oxidación en el TiO_2 . Mediante la siguiente ecuación (10), Coleman *et al* [28] explican la variación de la carga en la superficie del catalizador causada por el ion bicarbonato.



Otra hipótesis que explica el efecto inhibitorio observado en los resultados de la desinfección fotolítica y fotocatalítica es: el ion bicarbonato reacciona con el radical hidroxilo produciendo un radical carbonato ($\text{CO}_3^{\bullet-}$) menos reactivo Ec (11) y Ec (12) y poco perjudicial para la bacteria.



En la curva para la reacción fotocatalítica en presencia de 0.2 mmol/L de carbonato de calcio, se observa una mayor inhibición de la desinfección que para las otras reacciones a 0.04 y 2 mmol/L. Debido a que este resultado no está de acuerdo con la tendencia y por lo tanto tampoco con las hipótesis presentadas anteriormente es necesario proponer otro mecanismo que compita con los ya mencionados; Rincón y Pulgarin [25] encontraron que para la misma

concentración (0.2 mmol/L HCO_3^-) existe una interacción atípica entre el anión y la bacteria *E. coli* K12.

La *E. coli* es considerada como una bacteria no-halófila porque puede tolerar bajas concentraciones de sal, así la velocidad de crecimiento normalmente disminuye con el incremento de la cantidad de sal presente; una solución que contiene 0.2 mmol/L de sal afecta positivamente las fuerzas osmóticas a nivel de la membrana celular y genera condiciones más favorables para la bacteria, haciendola menos vulnerable a la luz.

3.1.3. Influencia del MgSO_4

La Figura 4. Muestra el comportamiento de la bacteria frente a las variaciones en la concentración de MgSO_4 en los procesos fotolítico (sin TiO_2) y fotocatalítico (con TiO_2).

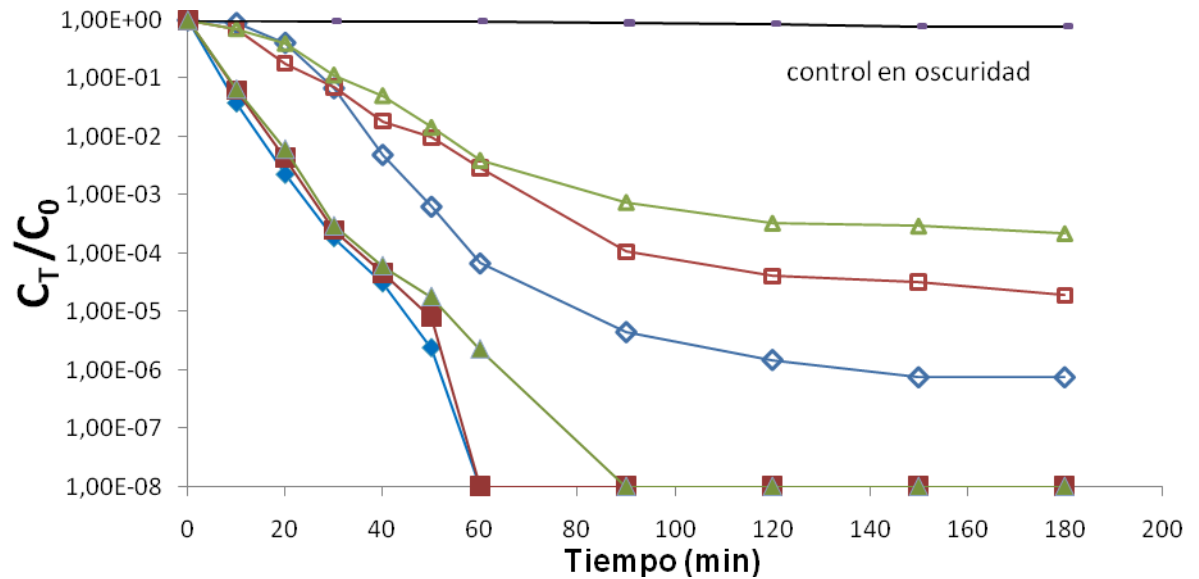
En el proceso fotolítico, el incremento en la concentración de sulfatos aumenta la inhibición de la desinfección. A diferencia, el proceso fotocatalítico no se ve influenciado por la concentración de sulfatos, ya que las concentraciones analizadas favorecen el proceso en igual proporción; sin embargo, el proceso fotocatalítico fue mucho más eficiente.

En comparación con las reacciones para los iones carbonato y cloruro, la desactivación fotocatalítica de *E. coli* en presencia del sulfato fue más eficiente.

El ion que más se adsorbió en el catalizador en oscuridad fue el sulfato (Tabla 3); algunos autores [25] reportan que los iones bicarbonato y cloruro se adsorben en igual proporción tanto en oscuridad como en iluminación, mientras que el sulfato presenta más adsorción en iluminación que en oscuridad. Adicionalmente, reportan que el sulfato es el ion que reacciona más rápido con el radical hidroxilo (ver Tabla 3).

Figura 4. Desinfección fotoquímica en presencia de MgSO_4 : con 0.25 g/L TiO_2 (símbolo lleno), sin TiO_2 (símbolo vacío), 0.02 mmol/L (rombos), 0.2 mmol/L

(cuadros) y 2 mmol/L de MgSO₄ (triángulos). Intensidad de luz 250 W/m². Concentración inicial de E. Coli ATCC (C₀): 10⁷ UFC/mL.



Fuente: El autor

Tabla 3. Constantes de velocidad K_c ($M^{-1}s^{-1}$) para la eliminación de OH^{\bullet} por aniones presentes en el sistema.

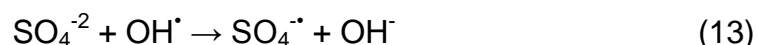
compuesto	pH	K_c ($M^{-1}s^{-1}$)	Referencia
HCO_3^-	8.5	5.7×10^6	[35]
HPO_4^{-2}	7-8.5	6.0×10^5	[35]
$H_2PO_4^-$	-	2.0×10^4	[35]
SO_4^{-2}	7	6.0×10^{10}	[36]
NO_3^-	7	5.0×10^9	[37]
Cl^-	6.5	5.3×10^9	[38]

Fuente: [24]

El ion que se adsorbe en mayor cantidad que los otros sobre un fotocatalizador bajo iluminación, evita en mayor proporción con relación a los otros iones la producción de radicales hidroxilo $Ec(5)$ y por lo tanto inhibe más la desinfección.

Las hipótesis que explican porque a pesar de lo anterior el sulfato es el ion que mas favorece la desinfección son:

1. Simultáneamente a la generación del radical hidroxilo por los fotohuecos generados en la superficie del TiO₂ (Ec. 5) y a la reducción del radical hidroxilo causada por el ion sulfato, se genera el radical anión sulfato (SO₄^{-•}) que es altamente oxidante. Este proceso se explica mediante las ecuaciones (13) y (14):



Debido a que el poder oxidante del SO₄^{-•} es muy cercano al del OH[•] (ver Tabla 4), en el sistema de reacción no existe gran diferencia en la capacidad oxidativa de las especies resultantes de la fotocatalisis en presencia o no del anión sulfato y por lo tanto la desinfección en presencia de este ion es mayor que en presencia del cloruro y el bicarbonato.

Tabla 4. Potenciales redox de algunas especies oxidantes.

Especie	E ⁰ (V) a 25 °C	Referencia
Radical Hidroxilo	2,8	[34]
Radical anion sulfato	2,43	[33]

Fuente: El autor

2. En la desinfección del agua en presencia de sales inorgánicas, la captura de OH[•] por parte de los aniones no es el único mecanismo para inhibir la desinfección bacteriana.

3.2 EFECTO DEL PH EN LAS REACCIONES DE DESINFECCIÓN FOTOCATALÍTICA

La Figura 5. Muestra el comportamiento de la bacteria frente a las variaciones en el pH del sistema a una concentración fija de 2 mmol/L de CaCO₃ en el proceso de desinfección fotocatalítica de *E. coli*.

Se observa en la Figura 5, que el proceso de desinfección es más eficiente en el medio neutro (pH 7 ± 0.2) que en medio básico (pH 9.96). Al iniciar la reacción se puede ver que los dos sistemas tienen la misma dinámica de desinfección y posteriormente un aumento en la tasa de muerte en el sistema de menor pH, mientras que en el sistema básico tiende a una estabilidad.

La Tabla 5 muestra el tiempo que debió ser sometido el sistema de reacción a la radiación de la luz, para que 24 h después no hubiera recrecimiento TDE_{24} . El ion sulfato presenta el menor TDE_{24} seguido del bicarbonato. Esto indica que la presencia de el ion sulfato inhibe en mayor proporción el recrecimiento.

Tabla 5. Influencia de cada anión en el tiempo de desinfección efectivo.

(N.A.): a estas condiciones no se alcanzó la muerte bacteriana.

ion	concentración (mM)	TDE ₂₄ (min)	
		reacción fotolítica	reacción fotocatalítica
Cloruro	2	N.A.	N.A.
	0,2	180	N.A.
	0,07	N.A.	N.A.
Bicarbonato	2	N.A.	180
	0,2	N.A.	N.A.
	0,04	N.A.	180
Sulfato	2	N.A.	120
	0,2	180	120
	0,02	180	120

Fuente: El autor

En las reacciones fotocatalíticas el pH tiene un efecto en la carga electrostática de la superficie del TiO_2 , la cual determina la densidad de grupos $TiOH_2^+$ favorable para el proceso de oxidación. Consecuentemente, la adsorción en TiO_2 de sustancias orgánicas y de la bacteria, así como la reactividad del TiO_2 pueden ser modificados por el cambio de pH. Para valores de pH más altos que el punto de carga cero (PZC, = 6.5) del óxido de titanio, la superficie del catalizador se carga

negativamente. Rincón y Pulgarin [25] proponen el siguiente equilibrio Ec (13) y Ec (14):

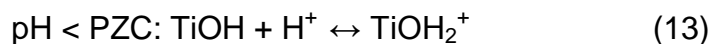
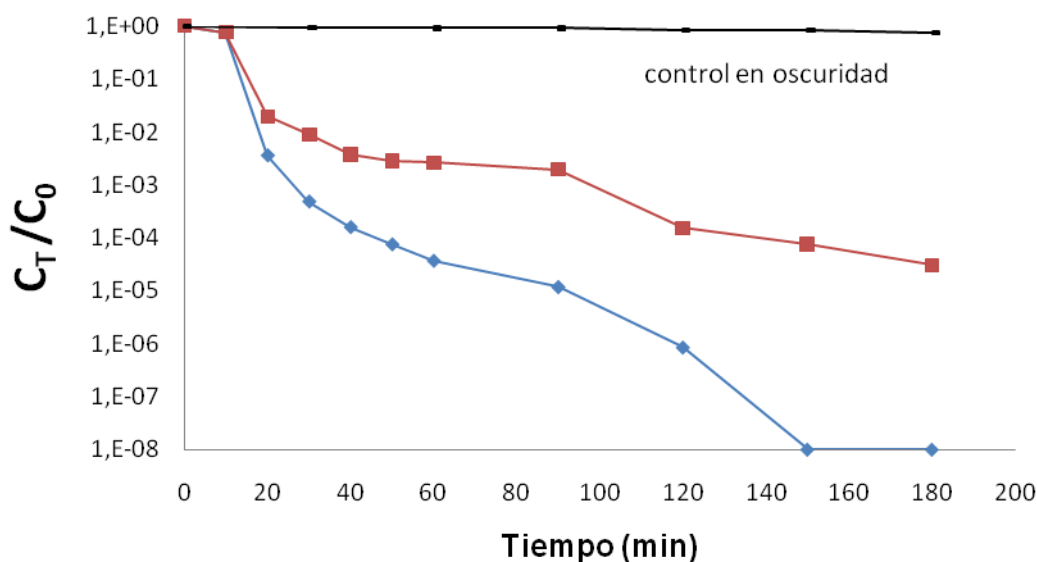


Figura 5. Desinfección fotoquímica en presencia de CaCO_3 (2 mmol/L) con 0.25 g/L TiO_2 a diferentes pH: 7 ± 0.2 (rombos), natural=9.96 (cuadros). Intensidad de luz 250 W/m^2 . Concentración inicial de *E. Coli* ATCC (C_0): 10^7 UFC/mL



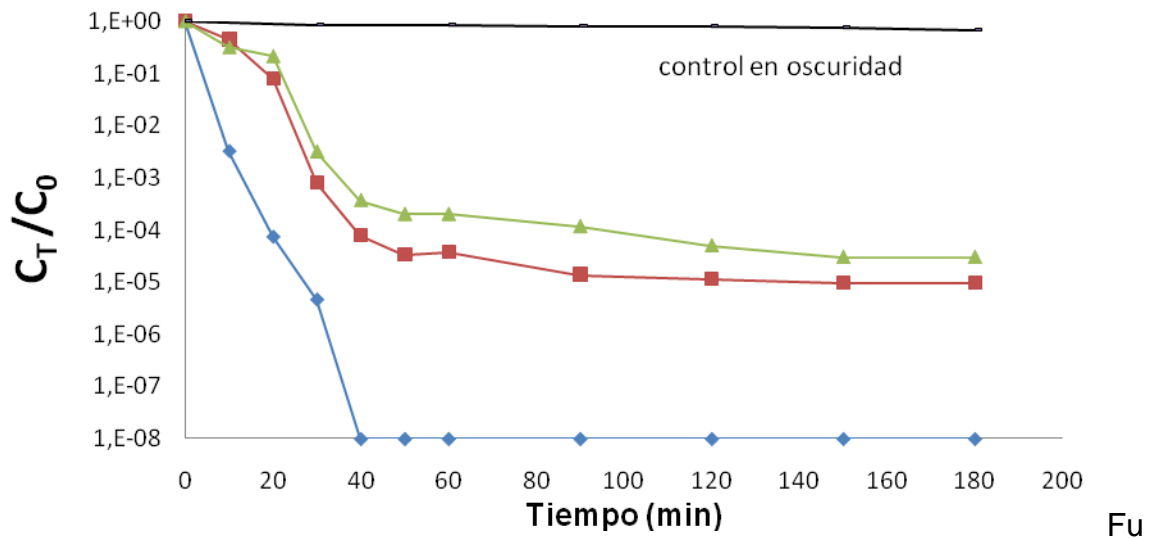
Fuente: El autor

La Figura 6. Muestra el comportamiento de la bacteria frente a las variaciones en el pH del sistema a una concentración fija de 2 mmol/L de NaCl en el proceso de desinfección fotocatalítica de *E. Coli*.

La tasa de desinfección del sistema a pH ácido (4.7) es mucho más alta que la del medio a pH neutro (7 ± 0.2). En este perfil para el medio ácido no se observa retraso en la desinfección al inicio ni al final de la reacción. Este comportamiento puede ser atribuido al aumento en los H^+ que según Ec (1) carga positivamente la superficie del catalizador, promoviendo la atracción de la bacteria y sustancias orgánicas en el catalizador y el aumento en la reactividad fotocatalítica del TiO_2 .

Cuando se comparan los perfiles de desinfección para pH 7 y pH 7.9 no se observan diferencias relevantes. Esto ocurre dado que la *E. Coli* es una bacteria neutrofílica, la cual crece óptimamente a pH entre 6.0 y 8.0 [14].

Figura 6. Desinfección fotoquímica en presencia de NaCl (2 mmol/L) con 0.25 g/L TiO₂ a diferentes pH: 4.7 (rombos), 7±0.2 (cuadros), natural=7.9 (triángulos). Intensidad de luz 250 W/m². Concentración inicial de *E. Coli* ATCC: 10⁷ UFC/mL



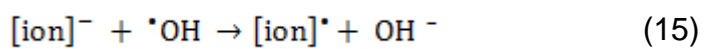
ente: El autor

3.3 DESINFECCIÓN DE *E. COLI* EN PRESENCIA DE VARIAS SALES SIMULTÁNEAMENTE

La Figura 7 muestra los perfiles de desinfección fotolítico y fotocatalítico de la *E. coli* en presencia de varias sales (CaCO₃, NaCl, MgSO₄) a una concentración aproximada a la del agua natural.

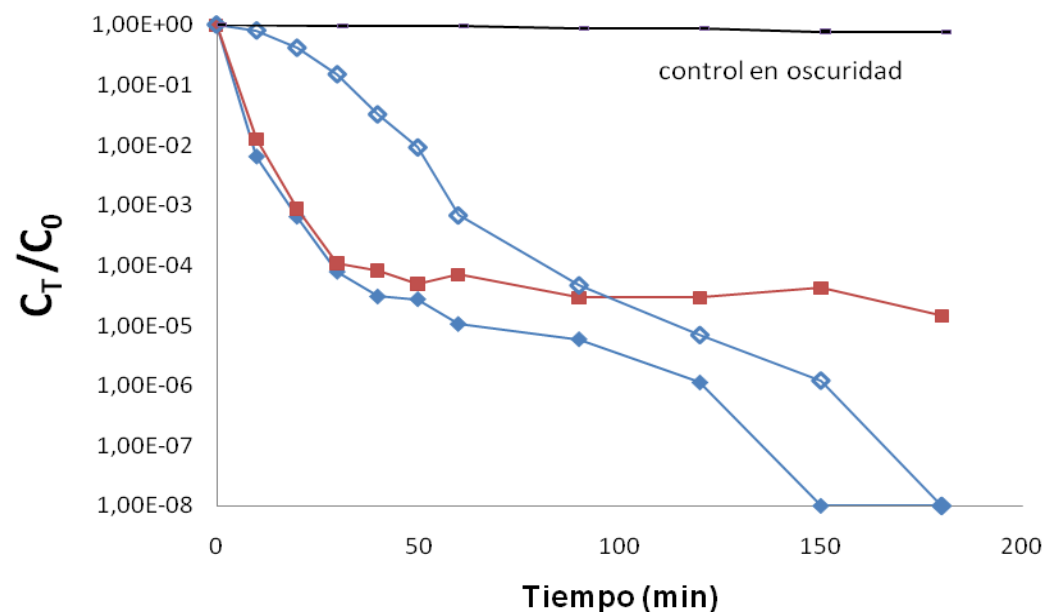
Al analizar las curvas de desinfección a pH 7 (fotolítico y fotocatalítico), se observa un aumento considerable en la tasa de desinfección en los primeros 30 min para la reacción con TiO₂. Posteriormente ambas siguen la misma tendencia siendo el sistema fotocatalítico más eficiente.

La comparación entre los sistemas fotocatalíticos a pH 7 y pH natural (9.45) en los primeros 30 min no muestra diferencias significativas. Contrario a esto a partir de los 30 min se observa una estabilidad en el sistema a pH natural donde no hay muerte bacteriana, mientras que la desinfección en el sistema a pH 7 continúa. De acuerdo a lo anterior, se podría decir que al inicio de la iluminación probablemente exista una competencia entre los iones por los radicales hidroxilos Ec (15).



Sin embargo el potencial de oxidación para todos los radicales aniónicos posiblemente formados es mucho menor que el radical hidroxilo, y como consecuencia debería existir un retardo en la desinfección. Sin embargo, en el perfil de desinfección esto no se observa.

Figura 7. Desinfección fotoquímica en presencia de CaCO₃ (0.48 mmol/L), NaCl (0.19 mmol/L), MgSO₄ (0.037 mmol/L): con 0.25 g/L TiO₂ (símbolo lleno), sin TiO₂ (símbolo vacío), pH 7±0.2 (rombos), pH 9.45 natural (cuadros). Intensidad de luz 250 W/m². Concentración inicial de *E. Coli* ATCC: 10⁷ UFC/mL.

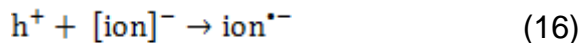


Fuente: El autor

La curva de desinfección fotocatalítica del sistema de agua simulada se asemeja en gran forma, al sistema anteriormente mencionado donde solo afecta el bicarbonato de calcio. En la solución de agua simulada el ion de mayor concentración es el carbonato; Por esta razón este sistema también debió presentar fotoadsorción.

Por otra parte, la variedad de iones presentes en la matriz de agua pudieron generar un cambio en el equilibrio osmótico que gobierna el transporte de sustancias al interior de la membrana celular de la *E. coli*, cambiando la permeabilidad de la misma y afectando negativamente la supervivencia de la bacteria. Esto podría explicar porque no se observa el retraso en la desinfección.

Una vez el fotocatalizador se activa, se generan los huecos h^+ en la superficie del TiO_2 que pudieron ser ocupados por los iones Ec (16) lo que podría explicar la disminución aparente en la tasa de desinfección en el intervalo de tiempo de 40 a 120 min para el proceso fotocatalítico a pH 7.



La Tabla 6 muestra el tiempo que debió ser sometido el sistema de reacción en presencia de varias sales a la radiación de la luz, para que 24 h después no hubiera recrecimiento TDE_{24} . El ion sulfato presenta el menor TDE_{24} seguido del bicarbonato. Esto indica que la disminución en el pH inicial inhibe en mayor proporción el recrecimiento.

Tabla 6. Influencia del pH en el tiempo de desinfección efectivo.

(N.A.): a estas condiciones no se alcanzó la muerte bacteriana.

mezcla de iones	pH	TDE ₂₄ (min)
		reacción fotocatalítica
sulfato (0,039 mmol/L), cloruro (0,19 mmol/L), bicarbonato (0,48 mmol/L)	7	180
	9,45 (naural)	N.A.

Fuente: El autor

3.4 ANALISIS DE LA CINÉTICA DE DESINFECCIÓN

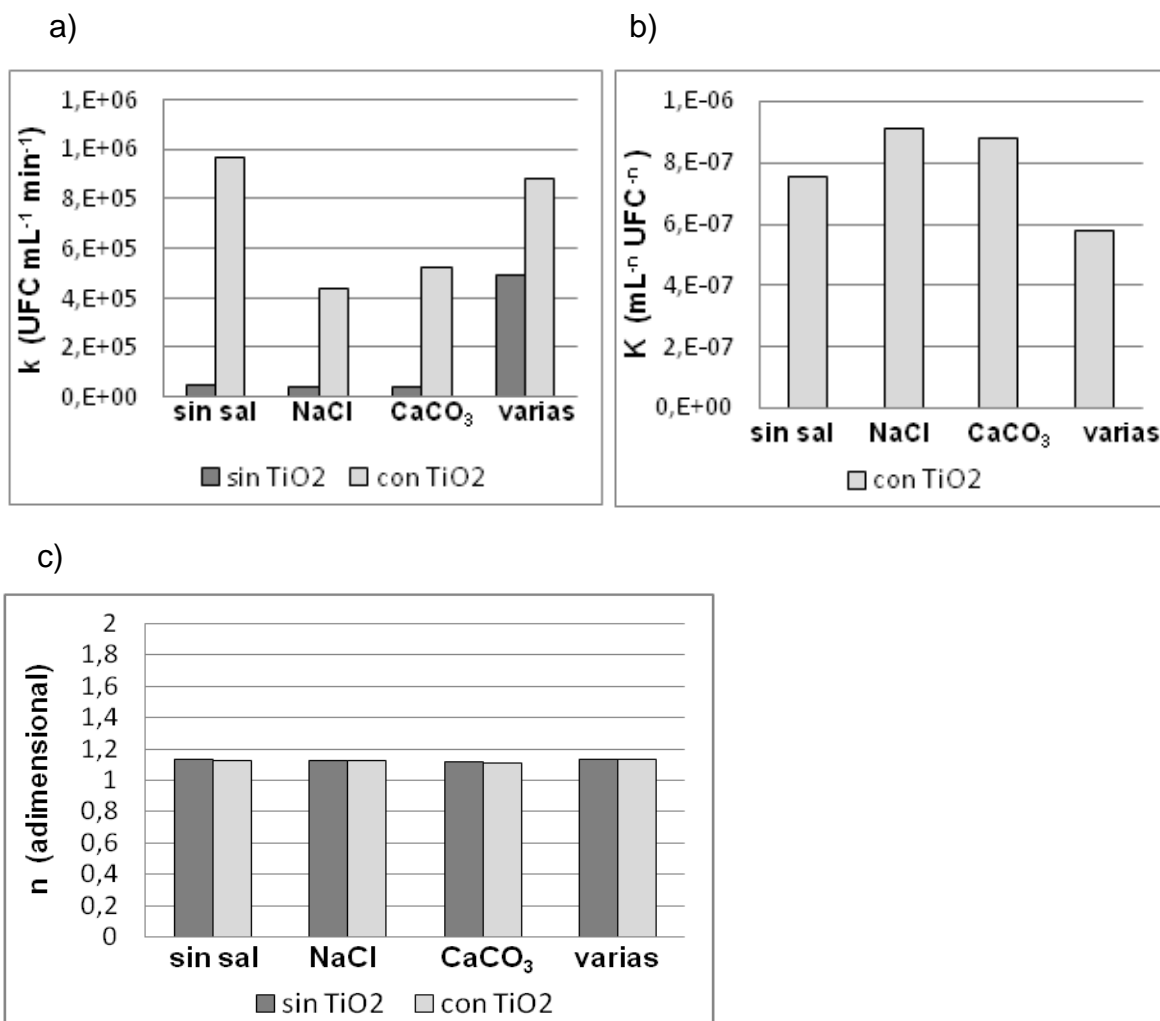
La figura 8 muestra los resultados de los parámetros calculados mediante el modelo de la cinética de desinfección propuesto por Marugán *et al.* [7]; Este modelo (Ver 1) que consta de dos ecuaciones diferenciales (solucionadas por la estudiante de maestría en ingeniería química Andrea Moreno utilizando el método numérico Runge-Kutta de quinto orden en simultaneo con regresión no lineal de newton-gauss) permitió calcular los parámetros cinéticos (k, K y n) para cada reacción y ajustar los datos de desinfección a una curva en función de estos parámetros (ver anexo).

La constante cinética (k) representa la velocidad de reacción de las ROS con la bacteria. En la figura 8-a se observa que los valores de k para las reacciones en presencia de TiO_2 superan considerablemente a las reacciones sin TiO_2 ; en las sistemas donde no interviene ningún tipo de sal en el proceso fotocatalítico, cada minuto reaccionan aproximadamente 10^5 UFC/mL (con las especies oxidantes) más que en el proceso fotolítico. Sin embargo, la presencia de una sal en el sistema de reacción puede alterar la desinfección favoreciendo la supervivencia de la *E. coli*. Por otra parte, cuando el sistema de reacción contiene una mezcla de sales aumenta la velocidad de reacción de la fotólisis y la fotocatalisis, mucho más que cuando actúa una sola. Esto es porque posiblemente el carbonato se adsorbe sobre la bacteria, mientras que el sulfato y el cloro reaccionan con los radicales hidroxilos generados. Dado el alto poder oxidante del radical sulfato, no existe una variación considerable respecto a la fotocatalisis en ausencia de sales inorgánicas.

La constante de pseudo- adsorción representa la interacción entre el catalizador y la bacteria. Los datos observados en la figura 8-b muestran que en los sistemas influenciados por una sola sal hay mayor interacción entre el catalizador y la bacteria. Esto ocurre posiblemente, porque la cantidad de iones adsorbidos es menor que la cantidad de iones que reacciona con el radical hidroxilo; A diferencia de el sistema afectado por varias sales, en el que probablemente hay competencia por los radicales hidroxilo.

En la figura 8-c no se hay diferencias apreciables en el coeficiente de inhibición (n). Esto indica que para la reacción fofolítica y fotocatalítica se mantiene un equilibrio entre la liberación de sustancias orgánicas producto de la muerte bacteriana y la oxidación de las mismas.

Figura 8. Comparación de los parámetros cinéticos: a) Constante cinética (k), b) Constante de pseudo-adsorción (K), c) Coeficiente de inhibición (n), para los sistemas de reacción en presencia de una, varias o ninguna sal en la matriz de agua. La concentración de NaCl y CaCO₃ fue 2 mmol/L en todos los casos. El sistema compuesto por varias sales, tiene una concentración de iones similar a la del agua natural (ver 3.3).



CONCLUSIONES

El aumento en la concentración de carbonato de calcio, sulfato de magnesio o cloruro de sodio en el intervalo de 0,02 a 2 mmol/L, desfavorece el proceso de desinfección fotolítica de una suspensión de *E coli* en agua. Mientras que para este mismo rango de concentración los iones sulfato y cloruro, no generan ninguna variación en la tasa de desinfección fotocatalítica. Sin embargo, la presencia del ion sulfato mejora la velocidad de desinfección.

El ajuste (disminución) del pH inicial en el sistema de reacción fotocatalítico en presencia de una o varias sales, disminuye considerablemente el tiempo de desinfección de la *E coli*.

La influencia de la sal en la reacción de desinfección fotocatalítica se puede explicar mediante los siguientes mecanismos: captura de radicales hidroxilo por los aniones, adsorción física de los aniones en los sitios potencialmente activos (aun no fotogenerados), adsorción y reacción de los iones en los sitios activos h^+ .

RECOMENDACIONES

Con el fin de entender el papel que ocupa la sal en la inhibición del proceso de desinfección utilizando el TiO_2 y cuál es el mecanismo de interacción con el sistema de reacción, es indispensable diseñar los experimentos de forma en que se sustituya la luz y el catalizador por los radicales oxidantes que estos generan. De esta forma se podría analizar independientemente el fenómeno de captura de especies oxidantes por parte de los aniones inorgánicos.

Por otra parte, es necesario continuar el estudio de la influencia del pH en el proceso de desinfección fotocatalítico ya que puede influenciar considerablemente el desempeño del catalizador y la inactivación bacteriana.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Fernández, C. du Mortier. "Evaluación de la condición del agua para consumo humano en Latinoamérica", in: *En Solar Safe Water*, M. Blesa, J. Blanco, (Eds), Escuela de Posgrados, UNSAM, Buenos Aires, 2005. Pp 17–32.
- [2] W. Liu, L.-M. Cheung, X. Yang, C. Shang. *Water Res.* Vol 40. 2006. Pp 2033–2043.
- [3] J.K. Dunnick, R.L. Melnick. "Assessment of the carcinogenic potential of chlorinated water: experimental studies of chlorine, chloramine, and trihalomethanes". *J. Natl. Cancer Inst.* Vol 85. 1993. Pp 817–822.
- [4] A.G. Rincón, C. Pulgarin. "Field solar *E. coli* inactivation in the absence and presence of TiO₂: is UV solar dose an appropriate parameter for standardization of water solar disinfection?". *Solar Energy.* Vol 77. 2004. Pp 635–648.
- [5] A.G. Rincón and C. Pulgarin. "Photocatalytical inactivation of *E. coli*: effect of (continuous-intermittent) light intensity and of (suspended-fixed) TiO₂ concentration". *Applied Catalysis B: Environmental.* Vol 44. 2003. Pp 263-284.
- [6] D.Y. Goswami. "A Review of Engineering Developments of Aqueous Phase Solar Photocatalytic Detoxification and Disinfection Processes". *Journal of Solar Energy Engineering.* Vol 119. 1997. Pp 101-108.
- [7] J. Marugán, R. van Grieken, C. Sordo, C. Cruz. "kinetics of the photocatalytic disinfection of *Escherichia coli* suspensions". *Applied Catalysis B: Environmental.* Vol 82. 2008. Pp 27-36.
- [8] A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk. "TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena". *Surface Science Reports.* Vol 63. 2008. Pp 515-582.
- [9] A. Mills, S. Le Hunte. "An Overview of Semiconductor Photocatalysis". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* Vol 108(1). 1997. Pp 1-35

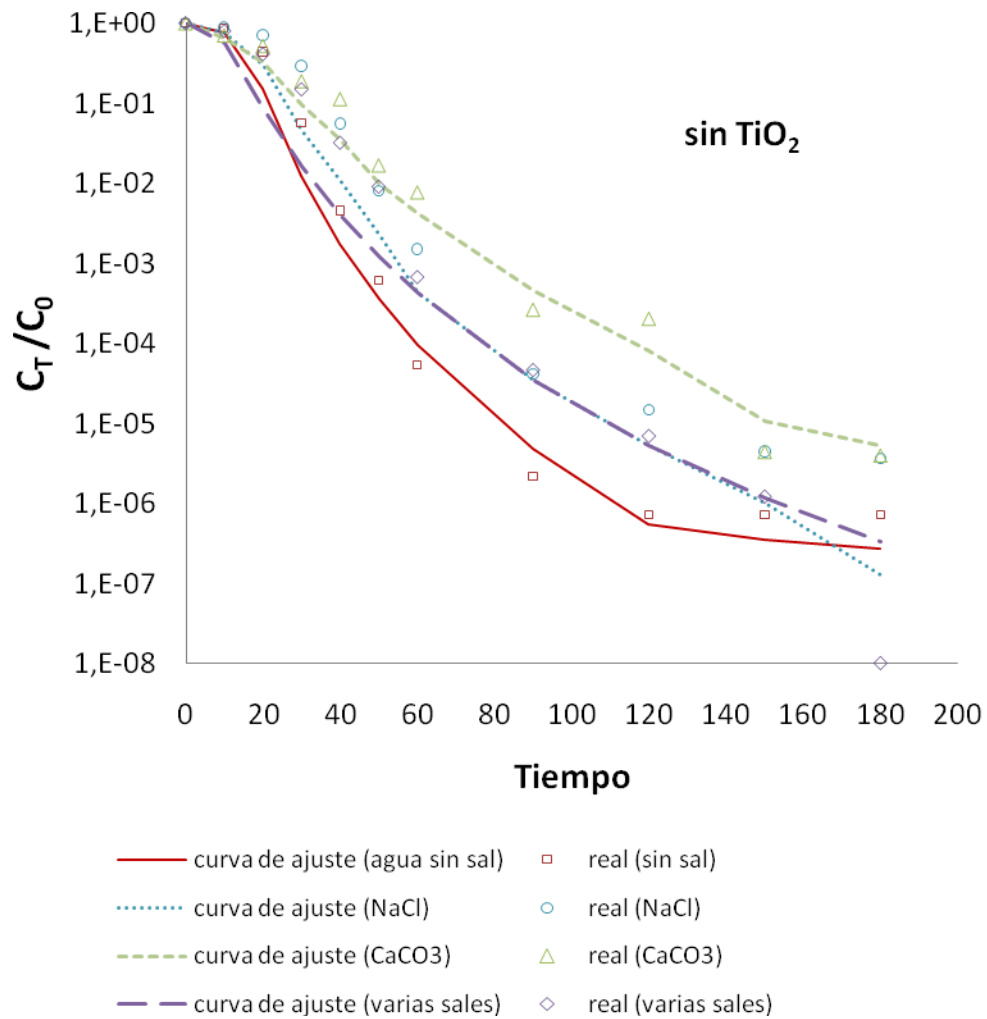
- [10] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller. "Photoinduced reactivity of titanium dioxide". *Progress in Solid State Chemistry*. Vol 32. 2004. Pp 33–177.
- [11] A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena, *Surface Science Reports*. Vol 63. 2008. p515-582.
- [12] D. Bahnemann, J. Cunningham, M. A. Fox, E. Pelizzetti, P. Pichat, N. Serpone. "Aquatic and Surface Photochemistry". Lewis: Boca Raton, FL. 1994. Pp261
- [13] U. Diebold. "The surface science of titanium dioxide". *Surface science Reports*. Vol 48. 2003. Pp 53-229.
- [14] J.M. Herrmann, "Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea". in: *En Solar Safe Water*, M. Blesa, J. Blanco, (Eds), Escuela de Posgrados, UNSAM, Buenos Aires, 2005. Pp 203-225.
- [15] J.C. Ireland, P. Klostermann, E. W. Rice, R. M. Clark. "Inactivation of *Escherichia coli* by Titanium Dioxide Photocatalytic Oxidation". *Applied And Environmental Microbiology*. Vol 59(5). 1993. Pp 1668-1670.
- [16] M.R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi and D.W. Bahnemann, "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis". *Chemical Reviews*. Vol 95. 1995. Pp 69-96,
- [17] M.A. Fox y M.T. Dulay. "Heterogeneous Photocatalysis". *Chemical Reviews*. Vol 93. 1993. Pp 341-357.
- [18] K. Sunada, Y. Kikuchi, K. Hashimoto y A. Fujishima. *Environ. Sci. Technol.* Vol 32(5). 1998. Pp 726,.
- [19] V.A. Nadtochenko, A.G. Rincon, S.E. Stanca, J. Kiwi, "Dynamics of *E. coli* membrane cell peroxidation during TiO₂ photocatalysis studied by ATR-FTIR spectroscopy and AFM microscopy". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. Vol 169. 2005. Pp 131–137.

- [20] C. Sichel, J. Tello, M. de Cara, P. Fernández. "Effect of UV solar intensity and dose on the photocatalytic disinfection of bacteria and fungi". *Catalysis Today*. Vol 129. 2007. Pp 152–160.
- [21] M. Leal. "Tecnologías convencionales de tratamiento de agua y sus limitaciones". In: *En Solar Safe Water*, M. Blesa, J. Blanco, (Eds), Escuela de Posgrados, UNSAM, Buenos Aires, 2005. Pp 63–72.
- [22] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak. "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends". *Catalysis Today*. Vol 147. 2009. Pp 1–59.
- [23] A. Fujishima, X. Zhang. "Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches". *C. R. Chimie* Vol 9. 2006. Pp 750–760.
- [24] D.M. Blake, P.C. Maness, Z. Huang, E.J. Wolfrum y J. Huang. *Journal Separation and Purification Methods*. Vol 28(1). 1999. Pp 1-50.
- [25] A. G. Rincón y C. Pulgarin. "Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H₂O₂ on E. coli K12 photocatalytic inactivation by TiO₂ - Implications in solar water disinfection". *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol 51. 2004. Pp 283-302.
- [26] D. Gumy, A.G. Rincon, R. Hajdu, C. Pulgarin. "Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of water: Different types of suspended and fixed TiO₂ catalysts study". *Solar Energy*. Vol 80. 2006. Pp 1376–1381.
- [27] I. Umar. A Gayaa. H. Abdullah. "Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems". *Journal of Photochemistry and Photobiology C. Photochemistry Reviews* Vol 9. 2008. Pp 1–12.
- [28] H.M. Coleman, C.P. Marquis, J.A. Scott, S.Chin, R. Amal. "Bactericidal effects of titanium dioxide-based photocatalysts". *Chemical Engineering Journal*. Vol 113. 2005. Pp 55–63.

- [29] M. Cho, H. Chung, W. Choi, J. Yoon. "Linear correlation between inactivation of *E. coli* and OH radical concentration in TiO₂ photocatalytic disinfection". *Water Research*. Vol 38. 2004. Pp 1069–1077.
- [30] K. Vasanth Kumar, K. Porkodi, F. Rocha. "Langmuir–Hinshelwood kinetics – A theoretical study". *Catalysis Communications*. Vol 9. 2008. Pp 82–84.
- [31] M. Abdullah, G. K. C. Low, and R. W. Mattheus. "Effects of Common Inorganic Anions on Rates of Photocatalytic Degradation of Organic Carbon Over Illuminated Titanium Dioxide". *J. Phys. Chem.* Vol 94. 1990. Pp 6820–6825.
- [32] M. Gourmelon, J. Cillard, M. Pommepey. *J. Appl. Bacteriol.* Vol 77. 1994. Pp 105.
- [33] C. Liang, C.J. Bruell, C. M. Marley, K. L. Sperry, "Peroxydisulfate oxidation for in situ remediation of TCE. II. Activated by chelated ferrous ion". *Chemosphere*. Vol 55. 2004. Pp 1225-1233.
- [34] O.R. Legrini, E. Oliveros y A.M. Braun. *Chemical Review*. Vol 93. 1993. Pp 671.
- [35] J. Kochany, E. Lipczynska-Kochany, "Application of the EPR spin-trapping technique for the investigation of the reactions of carbonate, bicarbonate, and phosphate anions with hydroxyl radicals generated by the photolysis of H₂O₂", *Chemosphere*. Vol 25.1992. Pp 769.
- [36] R.W. Matthews, H.A. Mahlman, T.J. Sworski. *J. Phys. Chem.* Vol 76. 1972 Pp 1265.
- [37] S.V. Lymar, J.K. Hurst. "Radical nature of peroxynitrite reactivity". *Chem. Res. Toxicol.* Vol 11 (7). 1998. Pp 714-715.
- [38] G.G. Jayson, B.J. Parsons, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* Vol 69. 1973. Pp 1597-1607

ANEXOS

ANEXO A. Grafica de los resultados de desinfección fotolítica (ajustados mediante el modelo cinético) de las reacciones en presencia de una sal a concentración de 2 mmol/L y varias sales a concentración similar a la del agua natural (ver 2.2).



ANEXO B. Grafica de los resultados de desinfección fotocatalítica (ajustados mediante el modelo cinético) de las reacciones en presencia de una sal a concentración de 2 mmol/L y varias sales a concentración similar a la del agua natural (ver 2.2)

