

**POTABILIZACIÓN DE AGUA POR MEDIO DE PROCESOS
HELIOFOTOCATALÍTICOS**

CARLOS FELIPE ROMERO VARÓN

OSCAR MAURICIO SALAZAR RIVERA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

BUCARAMANGA

2009

**POTABILIZACIÓN DE AGUA POR MEDIO DE PROCESOS
HELIOFOTOCATALÍTICOS**

CARLOS FELIPE ROMERO VARÓN

OSCAR MAURICIO SALAZAR RIVERA

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 FÍSICO-QUÍMICAS
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

BUCARAMANGA

2009

DEDICATORIA

*Este libro va dedicado a toda mi familia por darme
todas las energías positivas y palabras de aliento, los quiero mucho!
Y a todos mis amigos de la carrera por su compañía y constante apoyo*

Carlos Felipe Romero Varón

DEDICATORIA

Este trabajo se lo dedico a mi madre quien con su esfuerzo y sacrificio hizo que todo esto fuera posible, te quiero mucho!

A toda mi familia por su constante apoyo y confianza, gracias por su estímulo incansable.

A todos mis amigos y compañeros de la universidad con quienes compartí la dicha de ser estudiante y aprendí algo nuevo con cada uno de ustedes, en especial: Cesar, Diego, Juan Carlos, Catherine, Mayra, Rafael, Lizeth, Claudia, Guillermo Rueda.

A Laura Yedxenía, mi amiga incondicional, quien me apoyo en los momentos difíciles y cruciales durante mi carrera.

A Silvia Catalina, por los momentos especiales y felices que pasamos juntos, imposibles de olvidar!!

A mi hijo quien viene en camino, quien es un fuerte estímulo para cada día ser mejor!!

Oscar Mauricio Salazar Rivera

AGRADECIMIENTOS

Este proyecto fue gracias a la financiación de COLCIENCIAS.

A la Universidad Industrial de Santander en especial a la escuela de Ing. Química, por su formación y capacitación brindada.

A los profesores Sonia Giraldo y Aristóbulo Centeno por su constante guía y por sus valiosos aportes

A todos los miembros del CICAT por su apoyo y colaboración prestada durante el desarrollo de este trabajo, en especial al estudiante de Doctorado Camilo Andrés Castro y a la estudiante de Maestría Andrea Liliana Moreno.

Y a todas aquellas personas que nos brindaron su apoyo y conocimientos para que este proyecto pudiera culminarse, entre ellos la estudiante de química Deisy Rodríguez.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
1. MARCO TEÓRICO	4
2. SECCIÓN EXPERIMENTAL	8
2.1. EFECTO DE LOS IONES HCO ₃ ⁻ , CL ⁻ , SO ₄ ⁼ , HPO ₄ ⁼ SOBRE LA DESINFECCIÓN FOTOCATALÍTICA DE AGUA.....	9
2.1.1. Preparación del medio del cultivo.....	9
2.1.2. Prueba preliminar de desinfección fotocatalítica bajo radiación solar	10
2.1.3. Reacción de fotodesinfección del agua en presencia de cada uno de los iones HCO ₃ ⁻ , CL ⁻ , SO ₄ ⁼ , HPO ₄ ⁼ a diferentes concentraciones.....	11
2.1.4. Reacción de fotodesinfección de agua simulada y agua de Río Frio	12
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	13
3.1. DESINFECCIÓN HELIOFOTOCATALÍTICA DEL AGUA.....	13
3.2. PRESENCIA DE IONES A DIFERENTES CONCENTRACIONES.....	15
3.2.1. Efecto del ion cloruro	16
3.2.2. Efecto del ion bicarbonato	18
3.2.3. Efecto del ion sulfato	20
3.2.4. Efecto del ion fosfato	22
3.3. Reacción agua simulada.....	25
3.4. Reacción del agua natural de río Frio	26
CONCLUSIONES.....	29
RECOMENDACIONES	30
BIBLIOGRAFIA.....	31

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
<i>Figura 1.</i> Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación.....	6
<i>Figura 2.</i> Comparación entre los comportamientos de las cepas <i>E. coli</i> nativa y ATCC frente a los procesos a) SODIS b) Desinfección heliofotocatalítica.	14
<i>Figura 3.</i> Comportamiento de la <i>E. coli</i> frente a) SODIS b) DF en presencia de diferentes concentraciones del ion Cl^-	17
<i>Figura 4.</i> Comportamiento de la <i>E. coli</i> frente a) SODIS b) DF en presencia de diferentes concentraciones del ion HCO_3^-	19
<i>Figura 5.</i> Comportamiento de la <i>E. coli</i> frente a) SODIS b) DF en presencia de diferentes concentraciones del ion $\text{SO}_4^{=}$	21
<i>Figura 6.</i> Comportamiento de la <i>E. coli</i> frente a) SODIS b) DF en presencia de diferentes concentraciones del ion $\text{HPO}_4^{=}$	24
<i>Figura 7.</i> Comportamiento de la <i>E. coli</i> en el agua simulada a diferentes intensidades frente a los procesos SODIS y DF pH 7 ± 0.2	26
<i>Figura 8.</i> Comportamiento de los microorganismos totales en el agua de Rio Real, a diferentes intensidades frente a los procesos SODIS y DF pH 7 ± 0.2	27

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Concentración de iones en agua natural.....	8
Tabla 2. TDE ₂₄ de la cepa nativa y ATCC.....	15
Tabla 3. Adsorción de iones en la oscuridad.....	16
Tabla 4. Porcentaje de adsorción de los iones sobre el TiO ₂ de otros autores.....	16
Tabla 5. TDE ₂₄ de los sistemas con cada uno de los iones a diferentes concentraciones y en presencia y ausencia del TiO ₂	25
Tabla 6. TDE ₂₄ del agua de río simulada y el agua del río real a diferentes intensidades de luz y expuestas al proceso SODIS y DF.....	28

LISTA DE ANEXOS

Pág.

ANEXO A. Gráfica del comportamiento bacteriano en presencia del ion HCO_3^- con concentración de 50 mmol/l	37
--	----

RESUMEN

TITULO: POTABILIZACIÓN DE AGUA POR MEDIO DE PROCESOS HELIOFOTOCATALITICOS *

AUTORES: CARLOS FELIPE ROMERO VARÓN, OSCAR MAURICIO SALAZAR RIVERA **

PALABRAS CLAVES: SODIS, Desinfección fotocatalítica, TiO₂, Ion, microorganismos

El presente trabajo busca identificar el efecto de la composición química del agua de río sobre la inactivación bacteriana de *Escherichia coli nativa* (*E. coli*) cuando se expone a los procesos de desinfección solar (SODIS) y desinfección fotocatalítica (DF). Los iones utilizados fueron cloruro, carbonato, sulfato y fosfato ya que estos son los que se encuentran en mayor proporción en las corrientes de aguas naturales y pueden afectar los procesos de desinfección. Estas tecnologías se aplicaron a muestras de agua preparada con las concentraciones similares a la de una fuente de agua natural (Rio Frio) y por último a una muestra de agua extraída del mismo río. Para estas últimas pruebas se varió la intensidad de la radiación. El fotocatalizador utilizado fue el TiO₂ Degussa P-25. Para todas las pruebas el pH inicial fue ajustado en 7.0 ± 0.2 .

En el caso de los iones Cl⁻, SO₄⁼ y HPO₄⁼ se observó un incremento en el tiempo de desinfección en los procesos SODIS y DF a medida que se aumenta la concentración. Para el caso del HCO₃⁻, a cantidades mínimas se evidenció una reducción en el periodo de desinfección en SODIS, mientras que en la DF se presenta un efecto retardante como en el caso de los otros iones. Se observó una eficiencia aceptable en el proceso de desinfección tanto en el agua real como en el agua simulada, además se evidenció un efecto residual de desinfección al aumentar la intensidad de la radiación de 400 a 700 W/m² mostrando un decrecimiento bacteriano aun en la oscuridad.

*Proyecto de Grado

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

ABSTRACT

TITULO: WATER POTABILIZATION BY OF HELIUMPHOTOCATALYTIC PROCESSES*

AUTORES: CARLOS FELIPE ROMERO VARÓN, OSCAR MAURICIO SALAZAR RIVERA **

PALABRAS CLAVES: SODIS, photocatalytic disinfection, TiO_2 , Ion, microorganisms

The present work shows the effect of the chemical composition of river water over the bacterial inactivation of a native *Escherichia coli* (*E. coli*) when it is exposed to solar disinfection (SODIS) and photocatalytic disinfection (DF) processes. The ions used in this work were, chloride, bicarbonate, sulfate and phosphate, because these ions are the most found in river water and can affect the disinfection processes. These technologies were applied to water with river alike concentrations of these ions and then to a river sample water taken from the same river (rio Frio). For these last tests were varied the light intensity. The photocatalyst used was TiO_2 Degussa P-25. The initial pH for all the tests was fixed at 7.0 ± 0.2 .

In the case of Cl^- , SO_4^{2-} y HPO_4^{2-} ions it is seen an increase on disinfection time with the ions concentration increase in both processes SODIS and DF. In the case of HCO_3^- is detected an acceleration in the disinfection of SODIS process, while in DF there is reported a retarded effect by the presence of the bicarbonate. It was observed an acceptable efficiency of the disinfection process in either crude water and simulated water, besides it was highlighted a disinfection residual effect when the light intensity was raised up from 400 to 700 W/m^2 shown a decrease of bacteria even in the dark period after irradiation.

*Final studies work report.

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

INTRODUCCIÓN

La salud humana y el desarrollo óptimo de una sociedad se encuentran ligados directamente al acceso de agua potable y normas básicas de saneamiento. Actualmente en el mundo más del 80% de la sociedad tiene acceso a un sistema de tratamiento y acueducto para el abastecimiento del agua, esto quiere decir que existen más de mil millones de personas en el mundo que carecen de agua óptima para consumo.

Más de 2,2 millones de personas, en su mayoría en los países en vías de desarrollo (entre ellos países de América latina y del Caribe), mueren cada año por enfermedades asociadas a condiciones deficientes de agua y de saneamiento; 6.000 niños mueren cada día de enfermedades provenientes del consumo de agua no potabilizada. Este tipo de situaciones se podría evitar garantizando la implementación del servicio de agua potable en estas regiones. [1,2]

En los países en vía de desarrollo el método más utilizado para la obtención de agua potable y la prevención del riesgo por ingestión de microorganismos patógenos es la cloración del agua. Investigaciones anteriores [3,4] detectaron en el agua potable clorada la existencia de subproductos generados por reacción del cloro con la materia orgánica natural (MON). Estos subproductos del proceso de desinfección, llamados DBP por sus siglas en inglés (disinfection by-products), son principalmente trihalometanos (THMs), ácidos haloacéticos (HAAs) y haloacetoneitrilos. Los THMs son potencialmente dañinos para la salud humana (mutaciones, cánceres, disfunción hormonal) [3,4]. Según los cambios recientes en las normas de las regulaciones de calidad del agua en el mundo, se han planteado valores máximos permisibles de THMs y HAAs [5], difíciles de alcanzar debido a que

la MON llega a producir concentraciones de THM tan altas como 90 μg de THM/mg de carbono orgánico total (TOC) [6], las altas concentraciones de MON se tratan normalmente con métodos como la floculación y la coagulación, los cuales tienen limitaciones cuando la concentración de TOC sea menor a 1.0 mg/l [7].

Actualmente se han venido desarrollando investigaciones sobre las técnicas avanzadas de oxidación fotoquímica aplicadas en el tratamiento de aguas para consumo. Estas técnicas avanzadas de oxidación (TAOs) se caracterizan porque en ellas se presenta un radical altamente reactivo como ($\cdot\text{OH}$) el cual trabaja muy bien en reacciones rápidas e indiscriminadamente de un gran número de componentes orgánicos induciéndolos a una mineralización casi total. [8]

La desinfección fotocatalítica (DF) se ha venido estudiando en las últimas décadas porque ha demostrado aumentar la tasa de desinfección al agregar un fotocatalizador en forma de suspensión o sobre un lecho fijo en agua a la tecnología de desinfección solar (SODIS) disminuyendo el tiempo de acción y aumentando el porcentaje de desactivación de microorganismos, además de aumentar la degradación de diferentes contaminantes presentes en el agua [9].

Cuando se trata agua cruda tomada directamente de una cuenca hídrica, las capacidades de desactivación del TiO_2 se ven reducidas considerablemente [10], ya que la presencia de varios componentes del agua pueden llevar a la inactivación o disminución de su actividad fotocatalizadora, por ejemplo la turbidez, la materia orgánica e inorgánica entre otros.

El interés de este trabajo es determinar el comportamiento de la bacteria *E. coli* tomada de fuentes hídricas naturales (*E. coli nativa*), frente a los procesos SODIS y DF en presencia de los iones Cl^- , HCO_3^- , $\text{SO}_4^{=}$, $\text{HPO}_4^{=}$; ya que estos iones están presentes en mayor proporción en las fuentes de aguas naturales. Por último someter una muestra de agua extraída de río

Frio a dichos procesos variando la intensidad de la luz. En el presente trabajo se utilizará como fotocatalizador el Dióxido de Titanio (TiO_2). Según estudios [11] en los que se prueban diferentes tipos de TiO_2 se ha logrado demostrar que el Degussa P-25 es el que mejor rendimiento presenta en la DF debido a su composición química y a las propiedades físicas que exhibe. Varias investigaciones hechas anteriormente [12-15], han demostrado que el TiO_2 puede inactivar varios microorganismos en el agua [16-20]. Además la *E. coli* es una de las especies más utilizadas para estudios de DF por ser indicadora de la contaminación microbiológica del agua, ya que se encuentra presente en el intestino de una gran variedad de animales, además de sus facilidades de cultivo y aislamiento.

Este estudio es crucial para llevar esta tecnología a una mayor escala ya que las fuentes de aguas naturales contienen concentraciones significativas de diferentes sales que pueden alterar el proceso de DF.

1. MARCO TEÓRICO

El proceso SODIS consiste en exponer un volumen de agua a la radiación emitida por el sol. Dentro de la luz solar se destacan los rayos ultravioleta y los rayos infrarrojos. Los rayos infrarrojos aumentan la temperatura del agua influyendo negativamente en la supervivencia de los microorganismos. La luz ultravioleta destruye virus y bacterias. Cuando la radiación penetra la pared celular de un microorganismo, el material genético es modificado y la célula es incapaz de reproducirse. La desinfección por luz ultravioleta provee un método de operación y mantenimiento sencillo, es útil con tiempos cortos de contacto y no genera residuos tóxicos o subproductos. Entre sus principales limitaciones se encuentran su incapacidad de inactivar protozoarios y su ineficiencia para tratar aguas turbias con sólidos suspendidos, color o materia orgánica soluble. En estos casos la radiación será absorbida por estas sustancias y la desinfección se verá seriamente limitada. Otra limitante directa del proceso sería la variación de la intensidad de la luz la cual cambia según la época del año, la hora del día, entre otros. La efectividad de la radiación ultravioleta con vías a desinfectar agua depende de la dosis absorbida por los microorganismos, en función de la intensidad de la radiación y el tiempo de exposición. Si la dosis no es suficiente, el material genético puede verse dañado pero no destruido, lo que permitirá el recrecimiento bacteriano una vez que cese el tratamiento [21].

Para mejorar este proceso reduciendo el tiempo de exposición y la intensidad de radiación necesaria para alcanzar una desinfección total, se han desarrollado tecnologías como la fotocatalisis heterogénea. Este proceso se basa, en la adición de un fotocatalizador al agua, este puede estar en forma de suspensión o fijado sobre una superficie. Es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un

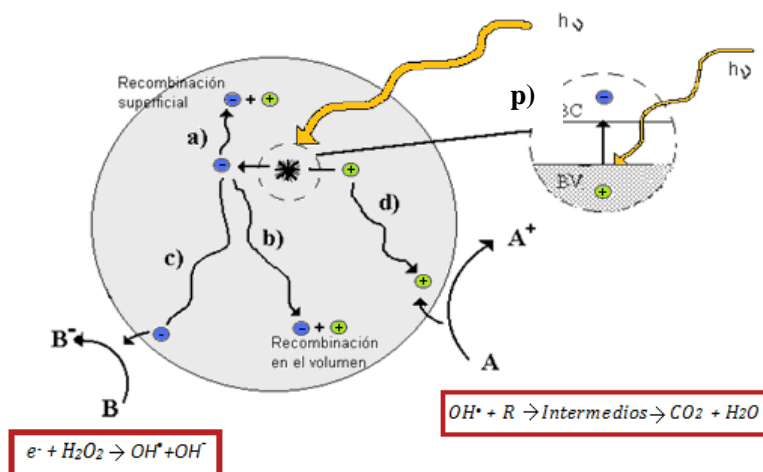
fotocatalizador heterogéneo (que normalmente es un semiconductor de banda ancha) el cual se activa generando especies altamente oxidantes. Esta tecnología se puede ver afectada por varios parámetros tales como el pH el cual varía la carga electrónica de la superficie del catalizador y de esta forma afectar la adsorción de los diferentes compuestos. A nivel de los microorganismos el pH influye en su estrés osmótico. La temperatura la cual tiene un efecto en los microorganismos según su capacidad de resistencia frente a los cambios de la misma [22]. Características del catalizador tales como su área superficial, distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica de las partículas y ausencia de porosidad interna [23]. La intensidad de la luz la cual tiene un efecto directo en la activación del fotocatalizador y en el efecto residual del proceso, el cual garantiza una actividad desinfectante aun después de la iluminación. El tiempo de desinfección efectivo (TDE) es otra variable a tener en cuenta en el proceso de desinfección que se refiere al tiempo que se requiere dejar en irradiación un sistema contaminado, para que después de la desinfección no haya recrecimiento bacteriano.

La Fig. 1 esquematiza los procesos químicos que ocurren en una partícula de semiconductor, cuando ésta es excitada con luz suficientemente energética la cual varía según el catalizador. El proceso comienza cuando un electrón fotoexcitado se mueve desde la banda de valencia del semiconductor fotocatalítico a la banda de conducción, al mismo tiempo que un fotón de energía $h\nu$, iguala o excede la energía necesaria para que un electrón pase de la banda de valencia a la banda de conducción. La región entre estas dos bandas se conoce como *banda prohibida* Fig. 1 (proceso p). En estas condiciones, se crean pares electrón-hueco cuya vida media está en el rango de los nanosegundos; en este lapso deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas. Estas especies junto con los huecos fotogenerados dan lugar a la reacción de oxidación Fig. 1 (reacción A), mientras que los

electrones de la banda de conducción dan lugar al proceso de reducción Fig. 1 (reacción B) [24].

Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con las especies adsorbidas en la superficie se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula mostrado en la Fig. 1 (procesos a y b, respectivamente). El proceso neto es la catálisis de la reacción entre el oxidante B y el reductor A (por ejemplo, O₂ y materia orgánica). [24]

Figura 1. Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación.



Fuente: Xavier Domènech, Wilson F. Jardim y Marta I. Litter, *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*, internet: <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/06cap01.pdf>

Las siguientes reacciones son las que ocurren en el proceso de excitación del fotocatalizador en el agua cuando la luz UV entra en contacto y han sido reportadas ampliamente en la literatura [25].





Los radicales oxidantes tienen un efecto perjudicial en la supervivencia de los microorganismos. El radical hidroxilo es el responsable de la mayor parte del daño ocasionado al DNA celular y a las membranas celulares. El debilitamiento de la pared celular es atribuida a la peroxidación de los fosfolípidos insaturados en la membrana por parte de los radicales oxidativos [26], la cual conlleva a un decrecimiento en la actividad respiratoria y aumenta la permeabilidad de iones [27] permitiendo el ataque de los radicales en el interior de la célula, en donde el radical puede reaccionar con la desoxiribosa, transformándola en una gran cantidad de diferentes productos, algunos de los cuales han revelado propiedades mutanogénicas en algunas bacterias. Además, puede actuar directamente sobre la tiamina interfiriendo en el proceso de replicación del DNA. [28]

Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha y, particularmente, el TiO_2 , el cual presenta una elevada estabilidad química que lo hace apto para trabajar en un amplio rango de pH, al mismo tiempo que es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano (UV-A). Los procesos fotocatalíticos basados en este material, han sido estudiados durante las últimas décadas, según diferentes estudios se ha visto que es un fotocatalizador que cumple con muchos de los requisitos para llevar a cabo la desinfección y la mineralización de la materia orgánica del agua [25,29,30] ya que tiene un adecuado potencial redox el cual lo permite oxidar y reducir el agua. También tiene una energía de foto-activación menor de 4 eV lo que lo deja aprovechar la luz solar, además se puede destacar que no es tóxico y tiene bajo costo.

2. SECCIÓN EXPERIMENTAL

En esta sección se describe los materiales, equipos y procedimientos realizados para llevar a cabo el estudio de la desinfección solar (SODIS) y la desinfección helio-fotocatalítica del agua con la bacteria *Escherichia coli nativa* (*E. coli*), así como la evaluación de la acción de los iones HCO_3^- , Cl^- , SO_4^- , HPO_4^- en estos procesos de desinfección y por último la desinfección de una muestra de agua proveniente de una fuente natural (rio Frio) y una muestra de agua simulada en el laboratorio con la concentración de iones semejante a la del agua natural.

En la Tabla 1 se muestran las concentraciones de los iones presentes en el agua tomada en el punto Puente Rojo de rio Frio.

Tabla 1. Concentración de iones en agua natural

ION	CONCENTRACION
Fosfatos (mg HPO_4^- /L)	0.07
Sodio (mg Na/L)	7.81
Calcio (mg Ca/L)	5.59
Potasio (mg K/L)	1.23
Magnesio (mg Mg/L)	2.01
Cloruros (mg Cl^- /l)	6.70
Sulfatos (mg SO_4^- /L)	3.80
Bicarbonatos (mg CaCO_3 /L)	48.1

Fuente: Laboratorio Químico de Consultas Industriales de la UIS.

2.1. EFECTO DE LOS IONES HCO₃⁻, CL⁻, SO₄⁼, HPO₄⁼ SOBRE LA DESINFECCIÓN FOTOCATALÍTICA DE AGUA.

Estas reacciones fueron realizadas en la cámara *suntest* (CPS + de simulación solar con control de temperatura, irradiación entre 300 a 800 nm y 7% de fotones emitidos UV-A con un sistema de agitación multiposiciones externo). Se utilizaron frascos de borosilicato de 50 ml de capacidad. En cada juego de reacciones el pH fue ajustado a 7 ± 0.2 con soluciones 0.1N de NaOH o HCl. El tiempo de reacción fue de 3 h donde se tomaban muestras cada 20 min durante las primeras dos horas y cada 30 min durante la última hora; las muestras fueron sembradas en agar recuento (AR, Merck) y posteriormente almacenadas en una incubadora a 35°C durante 18 horas para su posterior conteo. Las muestras tomadas durante la reacción fueron guardadas en la oscuridad por un periodo de 24 h, para luego ser sembradas en AR con el fin de conocer el tiempo de desinfección efectivo (TDE₂₄) [31]. Todos los reactivos utilizados en este trabajo fueron del tipo analítico: Carbonato de calcio (Carlo Erba), Sulfato de magnesio (Merck), Fosfato de sodio (Carlo Erba), NaCl (Merck) y el TiO₂ comercial Degussa P-25

2.1.1. Preparación del medio del cultivo

Se utilizó la cepa *E. Coli nativa*, extraída del lago de la sede principal de la UIS. El crecimiento se realizó tomando dos colonias de un cultivo previo en AR que se inocularon en 10 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) durante 2.5 h con una agitación constante de 100 rpm y una temperatura fija de 35°C. Transcurrido este tiempo se llevó el inóculo a 90 ml de medio LB y se mantuvo a las mismas condiciones de agitación y temperatura durante 10 h. De este cultivo se tomó la alícuota necesaria para alcanzar una concentración aproximada de 10^7 unidades formadoras de colonia por unidad de volumen (UFC/ml) en el sistema de reacción, la cual se

centrifugo durante 10 min a 3000 rpm. Se recuperó el *pellet* de biomasa celular, el cual se diluyó en 1 ml de solución salina (0,85% p/v) previamente esterilizada y se centrifugó a 3000 rpm por 10 min. Nuevamente se recuperó el *pellet* de biomasa el cual se diluyó en 1 ml de agua destilada previamente esterilizada y se agregó al sistema de reacción.

2.1.2. Prueba preliminar de desinfección fotocatalítica bajo radiación solar

Esta serie de reacciones se realizaron bajo irradiación solar en donde se utilizaron la cepa nativa y la cepa estándar de *E. coli* ATCC 11229 con propósitos comparativos. En estas reacciones se utilizaron 6 reactores (botella PET 330 ml previamente lavadas y desinfectadas) expuestos a la luz solar directa entre las 10:00 y 14:00 h correspondientes al tiempo de mayor radiación disponible en la ciudad de Bucaramanga. 3 de ellos con 300 ml de agua en presencia de la bacteria *E. coli nativa* (10^7 UFC/ml) y los tres restantes con agua en presencia de la bacteria *E. coli* ATCC 11229 (10^7 UFC/ml). A uno de los reactores con *E. coli nativa* se le agregaron 0.12 g de TiO_2 al igual que a un reactor con *E. coli* ATCC; en cada reactor el pH fue ajustado entre 6.8 y 7.2 con soluciones 0.1N de NaOH o HCl. Las botellas se ubicaron de forma horizontal sobre una superficie plana recubierta con papel aluminio. Se evitó la irradiación de las botellas forrándolas en aluminio antes del tiempo de reacción; los reactores fueron expuestos al sol dejando un reactor con *E. coli nativa* forrado en aluminio al igual que un reactor con *E. coli* ATCC. El tiempo de reacción fue de 4 horas donde se agitaban manualmente las botellas cada 30 minutos para la posterior toma de muestras. Las muestras obtenidas fueron llevadas a siembra en AR y posteriormente almacenadas en una incubadora a 35°C durante 18 horas para su posterior conteo. Se midió la irradiación solar de UV-A local con un

radiómetro ACADUS 85-PLS equipado con un controlador FMC 3000 (ECOSYSTEM S.A.).

Debido a que la radiación solar varía constantemente según la hora del día, la época del año, si hay nubes o no, entre otros factores, es necesario para poder comparar los experimentos realizados en diferentes días, la aplicación de la ecuación, la cual estandariza la energía incidente en los reactores durante la reacción. [32]

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{UV}_{G,n} \frac{A_{Reactor}}{V_{Total}} \quad (6)$$

Donde $\Delta t_n = t_n - t_{n-1}$, t_n es el tiempo experimental para cada muestra tomada, $\overline{UV}_{G,n}$ es el UV_G promedio durante el Δt_n , $A_{Reactor}$ es la superficie irradiada del reactor, V_{Total} es el volumen total del reactor y $Q_{UV,n}$ es la energía incidente acumulada en el reactor para cada muestra tomada durante el experimento por unidad de volumen (kJ/l).

2.1.3. Reacción de fotodesinfección del agua en presencia de cada uno de los iones HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} a diferentes concentraciones

Se utilizaron 4 sistemas de reacción diferentes. En el primer reactor se utilizó 50 ml de agua destilada con el inóculo de bacterias. En el segundo se utilizaron 50 ml de una solución del ion escogido (HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-}) con el inóculo de bacterias. En el tercero se utilizaron 50 ml de agua destilada con el inóculo de bacterias y una concentración de TiO_2 de 0.4 g/l. En el cuarto se utilizó una solución de los iones con el inóculo de bacterias y una concentración de TiO_2 de 0.4 g/l. Estos dos últimos reactores fueron dejados en la oscuridad y en agitación constante a 100 rpm durante 30 minutos previo a la reacción para establecer la adsorción de iones por parte del catalizador. Las concentraciones de los iones utilizadas fueron 5, 0.5 mmol/l y una última concentración similar a la registrada en los estudios

hechos de Rio Frío. Estas reacciones fueron realizadas con una intensidad de 400 W/m^2 . Además se realizó para cada experimento un blanco en la oscuridad para analizar el efecto de los iones sobre el comportamiento de la bacteria

2.1.4. Reacción de fotodesinfección de agua simulada y agua de Rio Frío

Estas reacciones fueron realizadas a diferentes intensidades de radiación (250 , 400 y 700 W/m^2). En cada sistema de reacción se usaron cuatro reactores. En dos de los reactores se agregaron 50 ml de agua proveniente del rio Frío; a uno de ellos se le agregó 0.02 g de TiO_2 dejándolo en agitación constante en la oscuridad durante 30 min . Los dos reactores restantes fueron cargados con 50 ml de agua simulada (agua con la concentración de iones semejante al agua natural, ver anexo 1) junto con la bacteria *E. coli nativa*; de los cuales a uno de ellos se le agregó 0.02 g de TiO_2 dejándolo en agitación constante en la oscuridad durante 30 min . La primera y última muestra tomadas de los reactores con agua de rio fueron sembradas además de AR en agar McConkey (Merck) para determinar la cantidad de coliformes fecales en el agua.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

En este capítulo se presentan y analizan los resultados de la desinfección del agua expuesta a la luz del sol. Además analizar el efecto de cada uno de los iones en la desactivación de la *E. coli* en el agua, agua simulada y real a diferentes intensidades de luz en la cámara de simulación solar *suntest*.

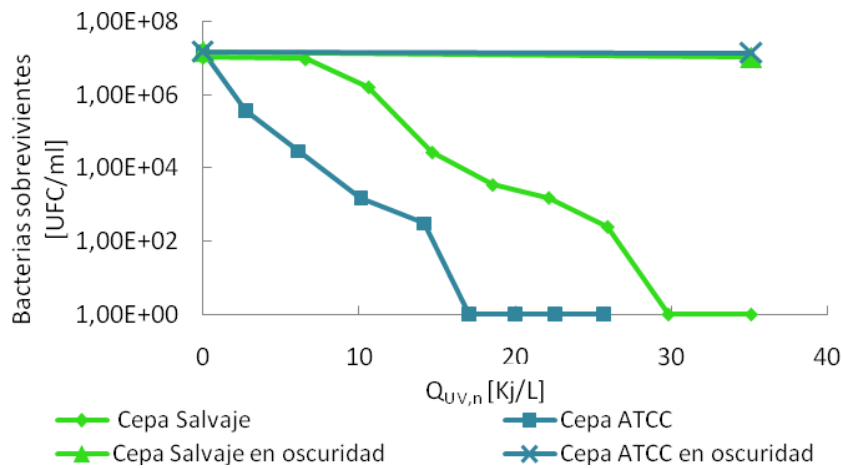
3.1. DESINFECCIÓN HELIOFOTOCATALÍTICA DEL AGUA

Las Figs. 3a y 3b muestran el comportamiento de las bacterias con respecto a la energía acumulada $Q_{UV,n}$ calculada por la ecuación (6), durante los dos procesos de desinfección SODIS y DF. Como se puede ver la cepa nativa se muestra más resistente que la cepa estándar en ambos procedimientos, SODIS y DF, esto se le puede atribuir a que la cepa nativa ha estado más expuesta a la radiación solar y por ende pudo haber desarrollado un mecanismo de defensa ante la radiación (enzimas neutralizadoras de un gran número de radicales oxidativos; tales como catalasa, superóxido dismutasa, peroxidasa,[22,31]), más eficiente que la cepa estándar, necesitando esta última una menor cantidad de energía para ser desactivada.

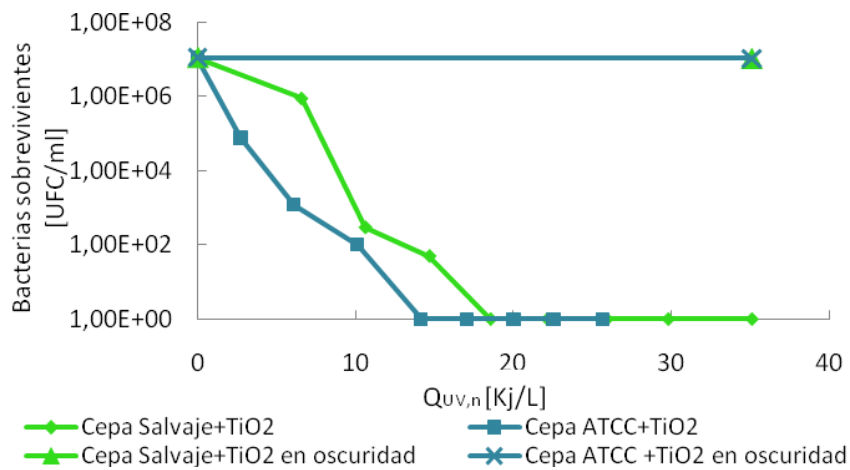
Se puede observar que la DF provoca una desinfección mucho más eficiente ya que se requiere una menor energía en comparación con SODIS. Esto aplica para ambos tipos de cepas, en la Fig. 2b se observa que la diferencia de energía necesaria para desactivar las dos cepas es de aproximadamente 4 KJ/l, de lo que se concluye que ambas cepas poseen un mecanismo de defensa similar frente al ataque de especies altamente oxidantes como $\cdot\text{OH}$ generadas por el fotocatalizador.

Figura 2. Comparación entre los comportamientos de las cepas *E. coli* nativa y ATCC frente a los procesos a) SODIS b) Desinfección heliofotocatalítica.

a)



b)



Fuente. Los autores

La Tabla 2 muestra el tiempo necesario para garantizar la desinfección total de las bacterias después de un periodo de 24 h en la oscuridad una vez terminado el proceso de desinfección. La cepa nativa requiere de un TDE_{24} mayor que la cepa ATCC. Esto está de acuerdo con lo sucedido en el

periodo de iluminación y se le atribuye a los mecanismos de defensa desarrollados por las bacterias.

La Tabla 2 muestra el TDE₂₄ donde se ve que la bacteria nativa tiene una capacidad de recrecimiento más desarrollada que la de la cepa ATCC. Se observa que para la cepa nativa es más efectivo el proceso de DF ya que en este se logra alcanzar un TDE₂₄ de 150 min, mientras que en SODIS no se logra llegar a una desinfección total.

Tabla 2. TDE₂₄ de las cepas nativa y ATCC

Cepa <i>E. coli</i>	Proceso	TDE ₂₄ [min]
ATCC	SODIS	100
	DF	60
Nativa	SODIS	no alcanzado
	DF	150

Fuente. Los autores

3.2. PRESENCIA DE IONES A DIFERENTES CONCENTRACIONES

La Tabla 3 se muestra el porcentaje del ion que se adsorbió en el TiO₂ durante el periodo de oscuridad. La tabla 4 muestra el % adsorbido por ensayos hechos por Rincón y Pulgarín [33].

Según los datos expuestos en la Tabla 3 se puede apreciar que el porcentaje de los iones adsorbidos por el TiO₂ es relativamente bajo en comparación con lo expresado por otros autores en sus trabajos [33] esto se debe a que el pH manejado en los experimentos es de 7±0,2. Se ha estudiado que en este pH el TiO₂ tiene una carga neutra [33]. El ion más adsorbido es el HPO₄⁼ posiblemente debido a que uniones que desarrolla este ion con el TiO₂ son más fuertes que con los otros iones [34,35].

Tabla 3. Adsorción de iones en la oscuridad

Iones	Concentración inicial [mmol/l]	% de adsorción
Cl⁻	5	11,24
	0,5	5
	0,086	2,84
HCO₃⁻	5	4,1
	0,5	3,2
	0,695	3,3
SO₄⁼	5	14,8
	0,5	12,0
	0,043	9,3
HPO₄⁼	5	18,6
	0,5	42,1
	9,68e-4	No detectable

Fuente. Los autores

Tabla 4. Porcentaje de adsorción de los iones sobre el TiO₂ de otros autores

Ion	Concentración inicial [mmol/l]	% de adsorción
Cl⁻	0.02	98,46
HCO₃⁻	0,02	0
SO₄⁼	0.02	95,8
HPO₄⁼	0.02	54,8

Fuente. [33]

3.2.1. Efecto del ion cloruro

La Fig. 3 muestra el comportamiento de la *E. coli* frente a los procesos SODIS y DF en presencia del ion cloruro.

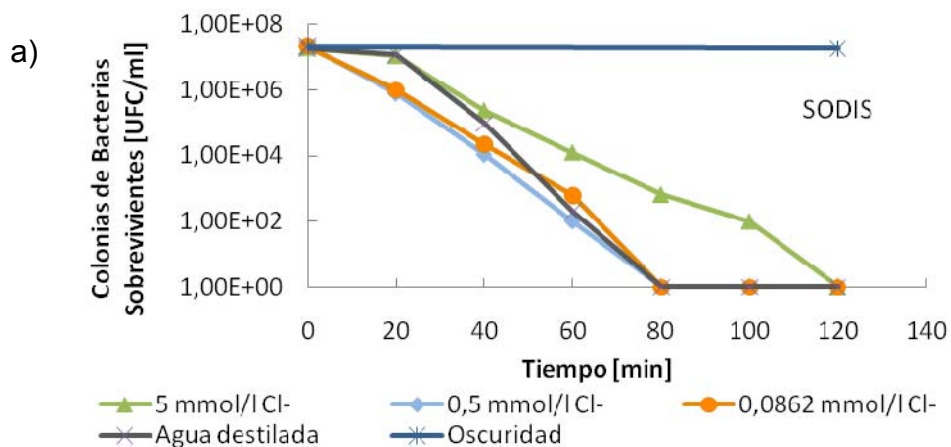
Como se puede apreciar en la Fig. 3a el ion Cl^- tiene un efecto inhibitorio en la desinfección a concentraciones altas, mientras que en concentraciones medias y bajas no es significativo. En la Fig. 3b se ve que su efecto retardante es proporcional a su concentración viéndose un retardo más significativo para la concentración de 5 mmol/l sobre las demás. Según Abdullah *et al.* [34] la primera es que los aniones Cl^- reducen la tasa de oxidación al neutralizar las especies radicales oxidantes ($\cdot Ox$) tales como $\cdot OH$ y $HO_2\cdot$ Ec (6)

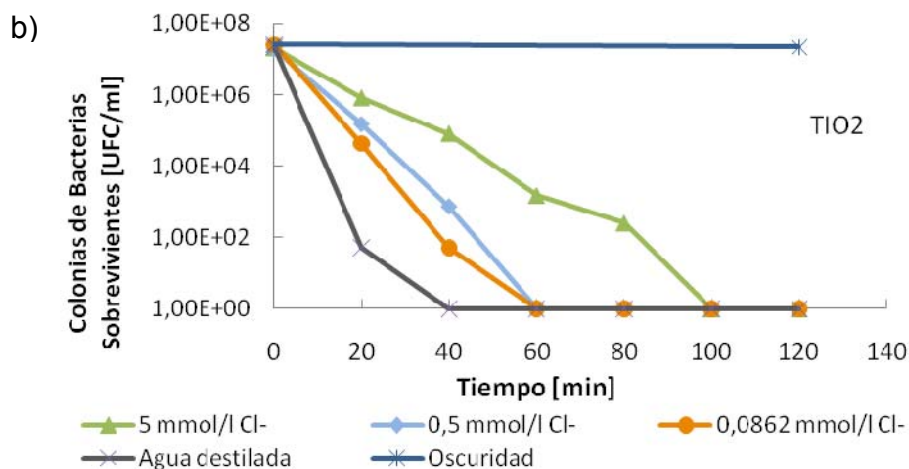


Otra hipótesis es que los iones pueden estar compitiendo por los huecos formados en el catalizador Ec. (7), lo que inhibe el proceso de DF, al no formarse la cantidad de radicales oxidantes que se formarían en la ausencia del ion según la ecuación (3).



Figura 3. Comportamiento de la *E. coli* frente a) SODIS b) DF en presencia de diferentes concentraciones del ion Cl^- pH 7 ± 0.2 e intensidad de 400 W/m^2





Fuente. Los autores

3.2.2. Efecto del ion bicarbonato

Las Figs. 4a y 4b muestran el comportamiento de las bacterias frente a los procesos de desinfección en presencia del ion bicarbonato.

En la Fig. 4a se observa que el ion bicarbonato a las concentraciones de 5, 0,695 y 0,5 mmol/l aumenta la velocidad de desactivación de las bacterias. Según Rincón y Pulgarín [33] la bacteria se ve afectada a nivel de su membrana celular al adsorber el HCO_3^- . Este ion es altamente adsorbido por la *E. coli* [33] el cual puede alterar la naturaleza de la membrana y llevarla a ser más sensible a la exposición de los radicales OH^\bullet ,

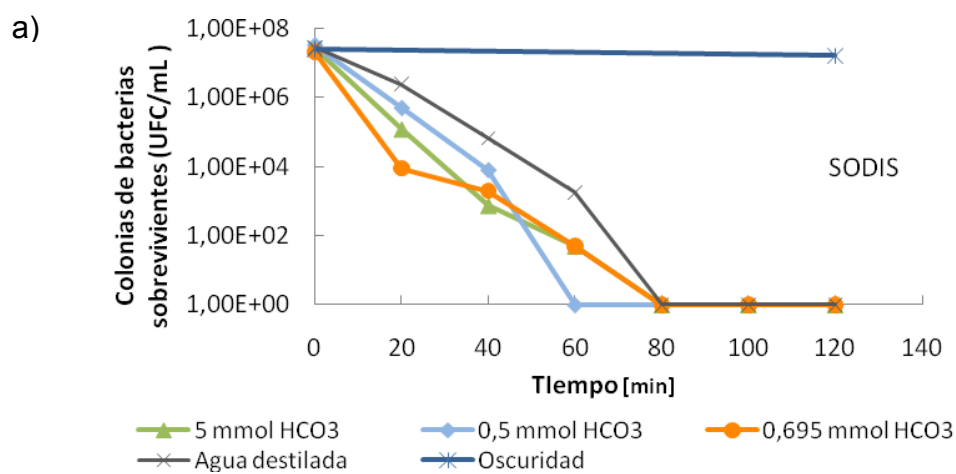
En experimentos realizados (anexo 1), se observó que al aumentar considerablemente la concentración del bicarbonato por encima de 5 mmol/l, se inhibe el proceso de desinfección. Este efecto se le puede atribuir a que el HCO_3^- presenta una fotoadsorción la cual no permite la incidencia total de la luz sobre la bacteria y además evita que los rayos UV alcancen las partículas del fotocatalizador disminuyendo la generación de radicales oxidantes.

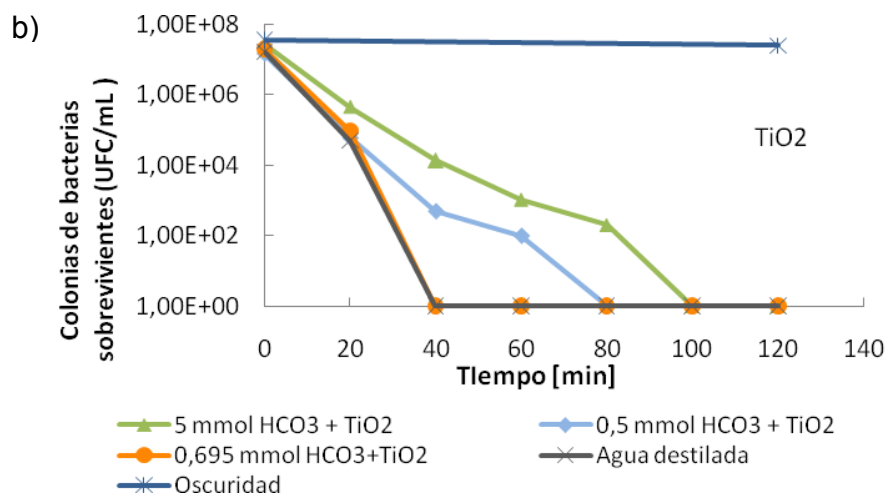
La Fig. 4b muestra que a concentraciones más altas que la del agua natural, el proceso DF tiende a ser retardado, las siguientes razones pueden explicar este fenómeno.

1) El ion actúa con neutralizador de los huecos generados en el fotocatalizador, evitando así la formación de las especies altamente oxidantes y volviendo la superficie del catalizador menos positiva, en consecuencia disminuyendo la tasa de adsorción de la bacteria en el fotocatalizador. [26,33,36]



Figura 4. Comportamiento de la *E. coli* frente a) SODIS b) DF en presencia de diferentes concentraciones del ion HCO_3^- pH 7 ± 0.2 e intensidad de 400 W/m^2





Fuente. Los autores

2) El HCO_3^- compete con la bacteria para reaccionar con los radicales OH^\bullet para formar $\text{CO}_3^{\bullet-}$ según las ecuaciones (8) y (9), el cual es una especie de menor capacidad oxidativa [37], además que su reacción es más lenta que la de OH^\bullet .



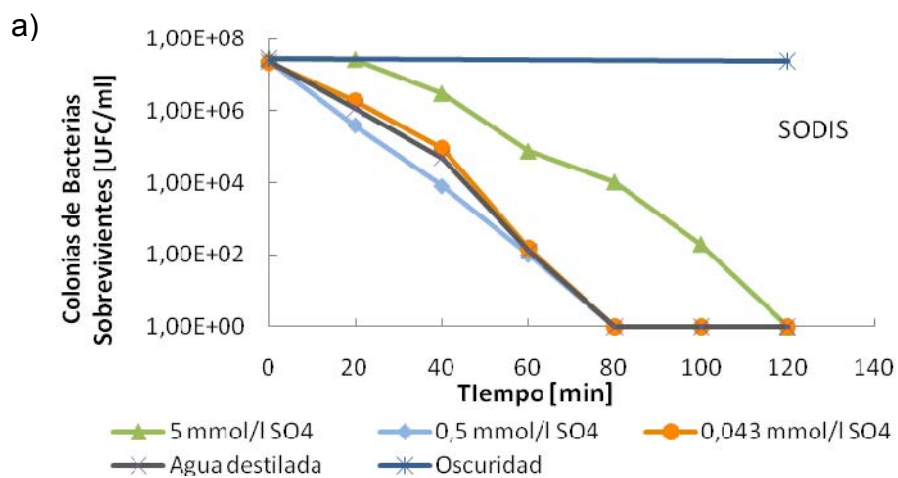
3) como ya se mencionó anteriormente, el HCO_3^- presenta fotoadsorción que protege a la bacteria de la luz.

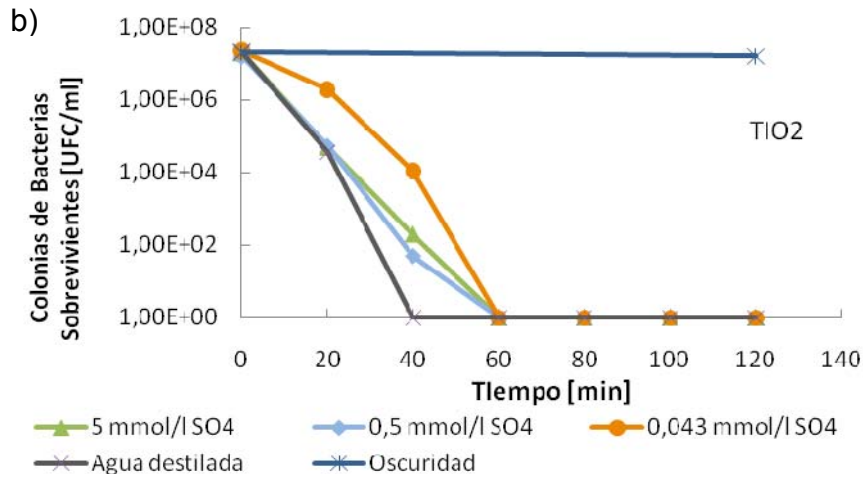
3.2.3. Efecto del ion sulfato

En las Figs. 5a y 5b se presenta el comportamiento de la *E. coli* en presencia de diferentes concentraciones del ion sulfato. Como se aprecia en la Fig. 5a al igual que en el caso de los iones Cl^- los iones $\text{SO}_4^=$ inhiben el efecto de la radiación a medida que la concentración de este aumenta. Para las concentraciones más bajas no se nota un efecto apreciable, por lo que se

puede asumir que la neutralización de los radicales OH^\bullet por parte del ion sulfato no es influyente en la desinfección cuando la concentración de este ion es baja. Aun en la presencia del TiO_2 el $\text{SO}_4^{\bullet-}$ tiene un efecto retardante en la DF, como se observa en la Fig. 5b este logra retardar el proceso pero no se ve un efecto considerable en el tiempo de desinfección al cambiar la concentración. El $\text{SO}_4^{\bullet-}$ es uno de los principales intermedios oxidantes que conllevan a la formación de CO_2 en UV Ec (11), es una buena razón para creer que $\text{SO}_4^{\bullet-}$ puede oxidar la materia orgánica también adsorbida en la superficie del TiO_2 .

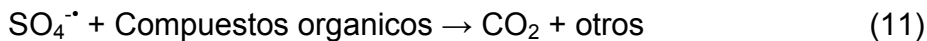
Figura 5. Comportamiento de la *E. coli* frente a) SODIS b) DF en presencia de diferentes concentraciones del ion $\text{SO}_4^{\bullet-}$ pH 7 ± 0.2 e intensidad de 400 W/m^2





Fuente. Los autores

El $\text{SO}_4^{\cdot-}$ es uno de los principales intermedios oxidantes que conllevan a la formación de CO_2 en UV Ec (11), es una buena razón para creer que $\text{SO}_4^{\cdot-}$ puede oxidar la materia orgánica también adsorbida en la superficie del TiO_2 . El hecho que el sulfato no tenga un efecto tan marcado como otros iones puede estar relacionado a que la reacción entre el $\text{SO}_4^{\cdot-}$ formado Ec (10) y los diferentes compuestos orgánicos Ec (11) es más rápida que la correspondiente con otros radicales como el $\text{H}_2\text{PO}_4^{\cdot}$ [34] desactivando así en menor tiempo que otros iones la *E. coli*.



3.2.4. Efecto del ion fosfato

En las Figs. 6a y 6b se presenta el comportamiento de la *E. coli* en presencia de diferentes concentraciones del ion fosfato. Para concentraciones de fosfato semejantes a las que se encuentra en las aguas naturales normalmente, no se aprecia un cambio significativo en los procesos de desinfección Figs. 6a y 6b, pero a concentraciones mayores a esta se ve un aumento en el tiempo de desinfección.

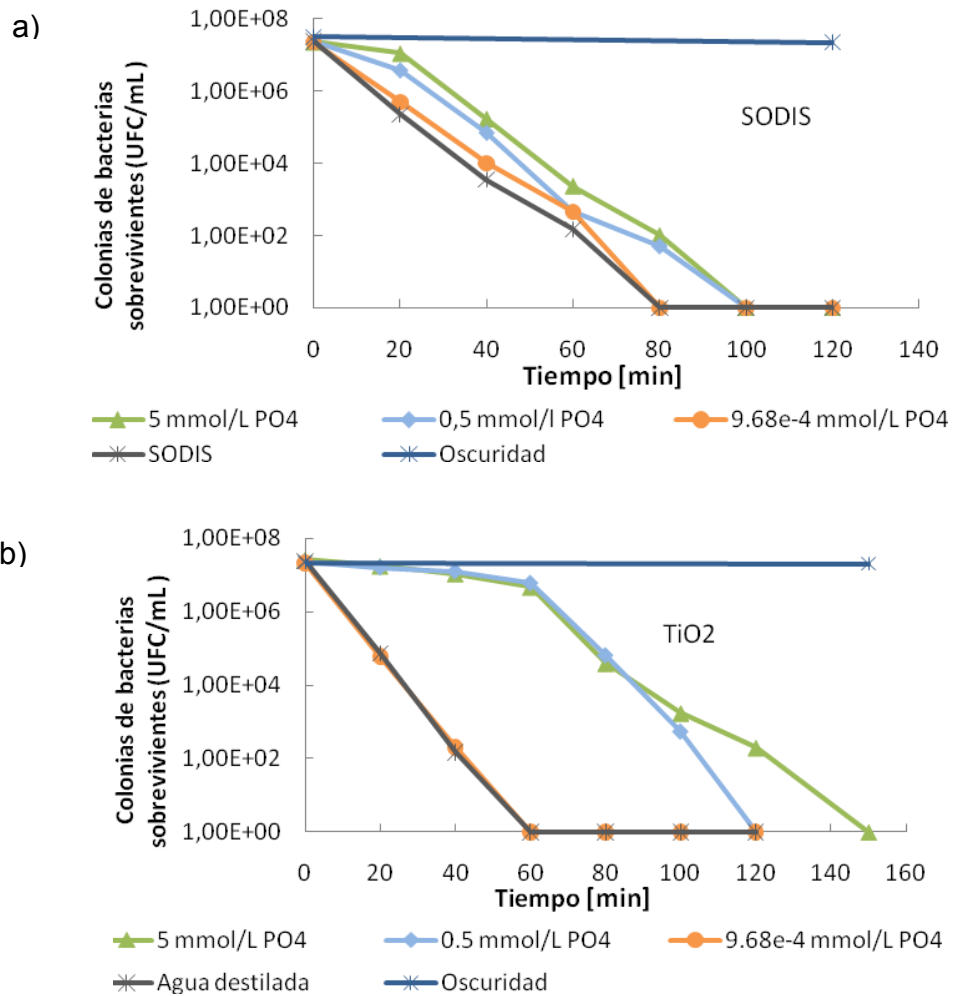
Se conoce que el fosfato es adsorbido por la superficie de las partículas de TiO_2 formando una capa que inhibe la reacción al absorber la luz [36,38]. Comparando las Figs. 6a y 6b se observa que ocurre una desinfección más rápida en el proceso SODIS, lo que se podría explicar que debido a la presencia de las partículas de TiO_2 inutilizadas por el HPO_4^- lo único que se logra es absorber la luz incidente creando un efecto pantalla, lo que inhibe la degradación de las bacterias.

Comparando este ion con los otros analizados en esta investigación, se observa que el HPO_4^- produce un efecto más inhibitorio que los demás iones. La unión entre el ion HPO_4^- con el TiO_2 es más fuerte que los formados con los otros iones, lo que genera una inhibición en la generación de radicales y por lo tanto aumenta el tiempo en la desinfección total. [35]. Adicionalmente, se conoce que el HPO_4^- sirve como nutriente para los microorganismos y sostiene el crecimiento de las bacterias en las aguas naturales [39], lo que mejora las condiciones de las baterías y puede generar una liberación de enzimas que contrarresten los efectos de los radicales oxidantes por un tiempo más prolongado.

La Tabla 5 muestra los valores obtenidos en la siembra de las muestras después de un periodo de 24 h de almacenamiento en la oscuridad para todas las pruebas realizadas con los iones en los dos procesos de desinfección.

Se puede observar en la Tabla 5 que el periodo de inactivación total de la bacteria se reduce con la presencia de TiO_2 el cual está alrededor de los 60 min de reacción, en el caso de las concentraciones medias y bajas de los iones Cl^- y SO_4^- . Cuando se encuentran presentes los iones HCO_3^- y HPO_4^- en altas concentraciones, el TDE_{24} es considerablemente mayor. Esto es posible debido a la nutrición de las bacterias que el fosfato puede aportar como se menciono anteriormente. En el caso de los carbonatos es debido a su acción negativa sobre la DF ya que aumenta su periodo de inactivación y por ende su TDE_{24} .

Figura 6. Comportamiento de la *E. coli* frente a) SODIS b) DF en presencia de diferentes concentraciones del ion HPO_4^- pH 7 ± 0.2 e intensidad de 400 W/m^2



Fuente. Los autores

Tabla 5. TDE_{24} de los sistemas con cada uno de los iones a diferentes concentraciones y en presencia y ausencia del TiO_2 .

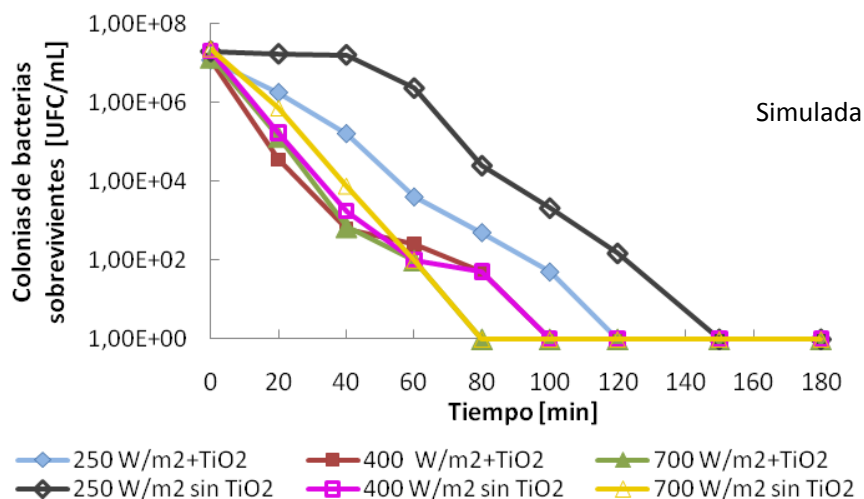
iones	Concentración [mmol/l]	Proceso	TDE ₂₄ [min]	iones	Concentración [mmol/l]	Proceso	TDE ₂₄ [min]
Cl ⁻	5	SODIS	120	SO ₄ ⁼	5	SODIS	100
		DF	60			DF	60
	0,5	SODIS	80		0,5	SODIS	80
		DF	80			DF	60
	0,086	SODIS	60		0,043	SODIS	80
		DF	60			DF	60
HCO ₃ ⁻	5	SODIS	60	HPO ₄ ⁼	5	SODIS	100
		DF	100			DF	120
	0,5	SODIS	60		0,5	SODIS	80
		DF	60			DF	60
	0,695	SODIS	100		9,68E-04	SODIS	80
		DF	80			DF	60
Agua destilada	-	SODIS	80	-	SODIS	80	
	-	DF	60	-	DF	60	

Fuente. Los autores

3.3. Reacción agua simulada

La Fig. 7 muestra en comportamiento de las bacterias cuando son expuestas a los procesos SODIS y DF en una muestra de agua simulada con las concentraciones de los iones estudiados que se reportan en la literatura de río Frio.

Figura 7. Comportamiento de la *E. coli* en el agua simulada a diferentes intensidades frente a los procesos SODIS y DF pH 7±0.2



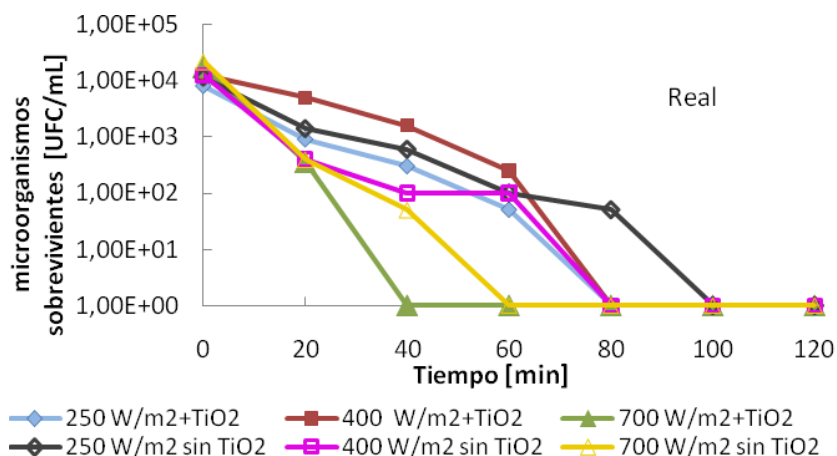
Fuente. Los autores

En la Fig. 7 se observa que a intensidades de luz entre 400 y 700 W/m² no existe una diferencia apreciable entre los efectos bactericidas de SODIS y DF. Esto puede ser debido a que la velocidad de reacción de ambas soluciones es muy alta por lo que no se alcanza a apreciar la capacidad foto-oxido-reductora por parte del TiO₂. Sólo a intensidades bajas como 250 W/m² donde la velocidad de reacción es más baja, se ve un efecto del TiO₂ el cual reduce el tiempo de desinfección.

3.4. Reacción del agua natural de río Frio

En la Fig. 8 se muestra el comportamiento de los microorganismos que se encuentran presentes en el agua extraída de la fuente hídrica de río Frio frente a los dos procesos SODIS y DF. El conteo de UFC del agar McConkey mostró un total de 6x10³ UFC/ml de coliformes fecales. Se observa que el comportamiento de los microorganismos totales en el proceso es el esperado ya que la intensidad de la radiación afecta de manera directamente proporcional a la velocidad de inactivación de estos.

Figura 8. Comportamiento de los microorganismos totales en el agua natural, tomada del rio Frio frente a los procesos SODIS y DF pH 7±0.2



Fuente. Los autores

En la Fig. 8 se puede apreciar que la presencia del TiO₂ aumenta el proceso de desinfección. Lo que confirma que la DF es una tecnología más eficiente que el proceso SODIS y que a condiciones más reales donde se tratan aguas con una variedad de microorganismos y diferentes iones presentes en el agua puede ser una alternativa bastante útil para las comunidades sin sistemas de potabilización de agua debidamente reglamentados.

La Tabla 6 presenta el TDE₂₄ para las muestras de agua simulada y natural que fueron sometidas a los procesos de desinfección SODIS y DF.

En la Tabla 6 se observa que en todas las oportunidades la DF tuvo un TDE₂₄ menor al alcanzado por el proceso SODIS. Cabe mencionar que analizando estos resultados junto con las Figs. 7 y 8 se puede observar que en la mayoría de los casos donde se aplicó la DF se generó un efecto bactericida residual, continuando la desinfección aún en la oscuridad. El caso más representativo de este efecto es el del agua simulada a 700 W/m², ya que durante la reacción el tiempo de desinfección fue de 80 min como se observa en la Fig. 7, pero después de 24 h en la oscuridad se observó que a

40 min no se encontraban bacterias lo que expone claramente el efecto residual de la DF.

Tabla 6. TDE₂₄ del agua de rio simulada y el agua del rio real a diferentes intensidades de luz y expuestas al proceso SODIS y DF.

Agua	Intensidad de luz [W/m ²]	Proceso de desinfección	TDE ₂₄ [min]
Rio simulada	250	SODIS	No alcanzado
		DF	120
	400	SODIS	100
		DF	100
	700	SODIS	80
		DF	40
Rio real	250	SODIS	150
		DF	100
	400	SODIS	120
		DF	100
	700	SODIS	60
		DF	40

Fuente. Los autores

Este efecto residual va de la mano de la intensidad de la radiación como otros autores han expuesto [28,36]. Este fenómeno se le puede relacionar con que a una baja intensidad no se generan gran cantidad de radicales oxidantes. Lo que permite a la bacteria tener una mayor oportunidad para contrarrestar dichos radicales. Además de la reducción del efecto de la luz directa sobre la membrana bacteriana.

CONCLUSIONES

En los procesos de desinfección solar (SODIS) y desinfección fotocatalítica (DF), la cepa *E. coli nativa* muestra una resistencia mayor en su inactivación en comparación con la cepa estándar *E. coli ATCC 11229*.

La presencia de iones Cl^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} en el agua, incrementa el tiempo de desinfección en los procesos de SODIS y DF proporcional a la cantidad de ion presente en la reacción.

La presencia del ion HCO_3^- en el agua, disminuye el tiempo de desinfección en el proceso SODIS, caso contrario en el proceso de DF en donde aumenta el periodo de desinfección.

El aumento de la intensidad de la radiación a $700\text{W}/\text{m}^2$ mejora la acción desinfectante de los procesos SODIS y DF, este aumento de intensidad además genera un efecto residual el cual disminuye el tiempo de desinfección efectivo (TDE24) del proceso.

RECOMENDACIONES

Ampliar el espectro de la simulación del agua natural, teniendo en cuenta factores como materia orgánica disuelta, oxígeno disuelto, sólidos suspendidos, turbidez, color, y demás iones y contaminantes orgánicos e inorgánicos que puedan existir, esto para conocer las interacciones que ocurren entre ellos y como pueden estas afectar el proceso de desinfección fotocatalítica.

Continuar con las pruebas con fuentes de agua natural para poder optimizar el proceso y así ser aplicado como método alternativo de potabilización de aguas en áreas rurales.

BIBLIOGRAFIA

[1] Departamento de Información Pública de las Naciones Unidas-DPI/2293B- Diciembre 2002

[2] Galal-Gorchev. *Desinfección del agua potable y subproductos de interés para la salud. En: La calidad del agua potable en América Latina: Ponderación de los riesgos microbiológicos contra los riesgos de subproductos de la desinfección química*, G.F. Craun y R. Castro, eds. ILSI Pres: Washington, EUA, p89-100, 1996.

[3] Dunnick, J.K., Melnick, R.L.. *Assessment of the carcinogenic potential of chlorinated water: experimental studies of chlorine, chloramine, and trihalomethanes*. J. Natl. Cancer Inst. 85, p817–822. 1993

[4] Yang, C.Y. *Drinking water chlorination and adverse birth outcomes in Taiwan*. *Toxicology* 198, p249–254. 2004

[5] US Environmental Protection Agency (USEPA). *National primary drinking water regulations: stage 2 disinfectants and disinfection byproducts rule: final rule*. USEPA, 40 CFR. Federal Register 71 (2), p387–493, 2006.

[6] Alejandro Moncayo-Lasso, César Pulgarin, Norberto Benítez, *Degradation of DBPs' precursors in river water before and after slow sand filtration by photo-Fenton process at pH 5 in a solar CPC reactor*, water research 42 p4125–4132, 2008

[7] Murray, Ch, Parsons, S. *Removal of NOM from drinking water: Fenton's and photo-Fenton's processes*. *Chemosphere* 54, p1017–1023. 2004

- [8] Fukushima, M., Tatsumi, K., Nagao, S. *Degradation characteristics of humic acid during photo-Fenton processes*. Environ. Sci. Technol. 35, p3683–3690, 2001
- [9] E.F. Duffy a, F. Al Touati, S.C. Kehoe, O.A. McLoughlin, L.W. Gill, W. Gernjak, I. Oller, M.I. Maldonado, S. Malato, J. Cassidy, R.H. Reed, K.G. McGuigan, *A novel TiO₂-assisted solar photocatalytic batch-process disinfection reactor for the treatment of biological and chemical contaminants in domestic drinking water in developing countries*, Solar Energy 77 p649–655 2004.
- [10] Ana I. Gomes, Joao C. Santos, V'itor J.P. Vilar, Rui A.R. Boaventura, *Inactivation of Bacteria E. coli, Photodegradation of Humic Acids using Natural Sunlight*, Applied Catalysis B: Environmental 2008
- [11]. D. Alrousan, P.M. Dunlop, T. A. McMurray, J. A. Byrne, *Photocatalytic inactivation of E. coli in surface water using immobilised nanoparticle TiO₂ films*, water research xxx p1-8, 2008.
- [12]. P.A. Christensen, T.P. Curtis, T.A. Egerton , S. Kosa, J.R. Tinlin, *Photoelectrocatalytic and photocatalytic disinfection of E. coli suspensions by titanium dioxide*, Applied Catalysis B: Environmental 41 p371–386, 2003
- [13]. Qi Li, R. Xie, Yin Wai Li, Eric A. Mintz y J. Ku Shang, *Enhanced Visible-Light-Induced Photocatalytic Disinfection of E. coli by Carbon-Sensitized Nitrogen-Doped Titanium Oxide*, Environmental Science & Technology vol. 41, no. 14, 2007
- [14]. R.J. Smith, S.C. Kehoe, K.G. McGuigan y M.R. Barer, *Effects of simulated solar disinfection of water on infectivity of Salmonella typhimurium*, The Society for Applied Microbiology, Letters in Applied Microbiology, 31, p284-288, 2000

- [15]. R M Conroy, M E Meegan, T Joyce, K McGuigan and J Barnes, *Solar disinfection of drinking water protects against cholera in children under 6 years of age*, Arch Dis Child 2001; p85:293–295, 2001.
- [16]. Sommer, B., Marino, A., Solarte, M., Dierolf, C., Valiente, C., Mora, D., Rechsteiner, R., Setters, P., Wirojanaguds, W., Ajarmeh, H., Al-Hassan, A., Wegelin, M. *SODIS— an emerging water treatment process*. J. Water Supply Res. Technol.-Aqua 46, p127–137, 1997
- [17] N. Laot, N. Narkis, I. Neenan, D. Bilanovic y R. Armon, *J. Adv. Oxid. Technol.* 4, p97-102, 1999
- [18] T.K. Goswami, S.K. Hingorani, H. Greist, D.Y. Goswami y S.S. Block, *J. Adv. Oxid. Technol.*, 4, p185-188, 1999
- [19] D. Gumy, C. Morais, P. Bowen, C. Pulgarin, S. Giraldo, R. Hajdu, J. Kiwi, *Catalytic activity of commercial of TiO₂ powders for the abatement of the bacteria (E. coli) under solar simulated light: Influence of the isoelectric point*, Applied Catalysis B: Environmental 63, p76–84, 2006
- [20] J. Wist, J. Sanabria, C. Dierolf, W. Torres, C. Pulgarin, *Evaluation of photocatalytic disinfection of crude water for drinking-water production*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 147 p241–246, 2002
- [21] M. Leal, *Tecnologías convencionales de tratamiento de agua y sus limitaciones*, internet: (http://www.psa.es/webesp/projects/solarsafewater/documents/libro/04_Capitulo_04.pdf)
- [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 147 p1–59, (2009)

- [23] A. Fujishima, X. Zhang, *Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches*, C. R. Chimie 9 p750–760, 2006
- [24] X. Domènech, W. F. Jardim y M. I. Litter, *Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea*, internet: <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/20cap1.pdf>
- [25] Umar I. Gayaa, A. H. Abdullaha, *Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems*, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 9 p1–12, 2008.
- [26] Huang, Z., Maness, P., Blake, D.M., Wolfrum, E.J., Smolinski, S.L., Jacoby, W.A. *Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 130 (2-3), 163–170. 2000.
- [27] Wainwright, M.,. *Methylene blue derivatives—suitable photoantimicrobials for blood product disinfection* International Journal of Antimicrobial Agents 16 (4), p381–394, 2000.
- [28] Rincón, A., Pulgarín, C., *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 77 (5), p635–648, 2004.
- [29] A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, *TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena*, Surface Science Reports 63 p515-582, 2008.
- [30] Bahnemann, D.; Cunningham, J.; Fox, M. A.; Pelizzetti, E.; Pichat, P.; Serpone, N. In *Aquatic and Surface Photochemistry*; Helz, G. R., Zepp, R. G., Crosby, D. G., Eds.; Lewis: Boca Raton, FL, p261, 1994
- [31] A. Rincón, C. Pulgarin, *Bactericidal action of illuminated TiO₂ on pure Escherichia coli and natural bacterial consortia: post-irradiation events in the*

dark and assessment of the effective disinfection time, Solar Energy 77, p 635–648, 2004

[32] V Sarria, S Kenfack, S Malato, J Blanco, C Pulgarin, New helio-photocatalytic–photovoltaic hybrid system for simultaneous water decontamination and solar energy conversion Solar Energy 79 p353–359, 2005.

[33] A. Rincón, C. Pulgarín, *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 51 p283–302, 2004

[34] Abdullah, M., Low, G. K. C., and Mattheus, R. W. “Effects of Common Inorganic Anions on Rates of Photocatalytic Degradation of Organic Carbon Over Illuminated Titanium Dioxide,” J. Phys. Chem., 94, p6820–6825. 1990

[35] Poulina, A., and Mikhailova, S. S. *Influence of Impurities on Adsorption Interaction Between Surfactants and Titanium Dioxide*, Colloid J., 57(1), p116–117, 1995

[36] A. Rincón, C. Pulgarín, *Solar Photolytic and Photocatalytic Disinfection of Water at Laboratory and Field Scale. Effect of the Chemical Composition of Water and Study of the Postirradiation Events*, journal of solar energy engineering, ASME Vol. 129, 2007

[37] H.Y. Chen, O. Zahraa, M. Bouchy, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. p108, v 37, 1997

[38] Marugán Javier, van Grieken Rafael, Sordo Carlos, Cruz Cristina, *Kinetics of the photocatalytic disinfection of Escherichia coli suspensions*, Applied Catalysis B: Environmental 82, p27–36, 2008.

[39] Sathasivan, A., Ohgaki, S., Yamamoto, K., and Kamiko, N. *Role of Inorganic Phosphorus in Controlling Regrowth in Water Distribution System*, Water Sci. Technol., 35_8, p37–44, 1997

ANEXOS

ANEXO A. Gráfica del comportamiento bacteriano en presencia del ion HCO_3^- con concentración de 50 mmol/l

