

FOTODESINFECCIÓN DE AGUA CONTAMINADA MEDIANTE TiO_2
INMOVILIZADO SOBRE FIBRAS TEXTILES EN UN REACTOR CPC

ANDREA STEPHANIE CAMARGO HOLGUÍN
DANIEL FERNANDO ORÓSTEGUI CALDERÓN

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2017

FOTODESINFECCIÓN DE AGUA CONTAMINADA MEDIANTE TiO₂
INMOVILIZADO SOBRE FIBRAS TEXTILES EN UN REACTOR CPC

ANDREA STEPHANIE CAMARGO HOLGUÍN
DANIEL FERNANDO ORÓSTEGUI CALDERÓN

Trabajo de grado presentado como requisito para optar el título de:
Ingeniero Químico

Director

Hernando Guerrero Amaya

Ph D. Electroquímica ciencia y tecnología

Co-Director

Luz Marina Ballesteros Rueda

Ph D. Electroquímica ciencia y tecnología

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2017

DEDICATORIA

Quisiera agradecer primeramente a Dios por darme la inteligencia, sabiduría y fortaleza para alcanzar esta gran etapa profesional que hoy culmina. Estoy segura que sin el nada hubiese sido posible, para él toda la gloria

Agradecerle a mis padres Mónica y Daimer, por su apoyo incondicional, por estar ahí en cada paso que di y nunca dejarme desfallecer, por ser mi mayor ejemplo de constancia, perseverancia y amor en todo lo que se emprenda.

A mis hermanos Chary, Karim y Joshua, por su paciencia en los días difíciles y por todo el apoyo que siempre estuvieron dispuestos a brindarme.

A mi abuelita María Holguín que con sus consejos y oraciones, siempre me hizo recordar que Dios está ahí aunque no lo veamos y nunca nos dejara caer.

A Carlos Monroy, por confiar en mí, en mis capacidades y conocimiento, por ser parte de mi vida y apoyarme a cada momento.

A mis directores Hernando y Luz Marina, por todo el apoyo recibido de ellos en el transcurso de esta etapa, por toda la confianza brindada y depositada en creer en mi para el desarrollo de este trabajo.

A todos mis amigos que fueron parte activa de este proceso y que siempre confiaron en mí, en especial a Andrea Peña, Diana Osorio, María Mercedes Duarte y Ana Requiniva, porque siempre estuvieron ahí apoyándome y guiándome.

ANDREA CAMARGO HOLGUIN

DEDICATORIA

Primero que todo a Dios por darme la sabiduría y la fortaleza para seguir adelante y culminar esta etapa con éxito.

A mis padres por su total apoyo, comprensión y paciencia cuando más lo necesite. Este triunfo no es sólo mío sino también de ustedes.

A mi Tía Zonia y mi hermano Pipe, gracias por siempre estar para mí y brindarme su constante apoyo.

A mis amigos que siempre estuvieron ahí para brindarme aliento y con los que compartí gratas experiencias a lo largo de este proceso.

DANIEL ORÓSTEGUI

AGRADECIMIENTO

A la profesora Luz Marina Ballestero y al profesor Hernando Guerrero, por dirigirnos y darnos la oportunidad de trabajar en este trabajo de investigación, por su tiempo, confianza y apoyo brindado siempre.

Al CICAT y todos sus integrantes en especial a Sergio y María Mercedes por todo el apoyo, asesorías y conocimiento brindado.

Al CINTROP en especial a Camila, Diana y Andrea, por su compañía, aportes y apoyo brindado para el desarrollo de esta investigación.

A la Universidad Industrial de Santander y su comunidad por permitirnos ingresar a sus aulas donde aprendimos y forjamos los conocimientos y valores que hacen hoy de nosotros unos profesionales de principios y dispuestos a seguir adelante.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	14
1. METODOLOGÍA	21
1.1 INMOVILIZACIÓN DE TiO_2 SOBRE TEXTILES DE ALGODÓN	21
1.1.1 MODIFICACIÓN Y ADAPTACIÓN DEL TEXTIL	22
1.2 PRUEBAS DE INACTIVACIÓN FOTOCATALÍTICA	24
1.2.1 ASPECTOS MICROBIOLÓGICOS	24
1.2.2 PRUEBA DE DESINFECCIÓN FOTOCATALÍTICA DE AGUA USANDO TiO_2 INMOVILIZADO EN FIBRAS TEXTILES EN UN REACTOR CPC	26
1.2.3 ESTABILIDAD DE LOS TEXTILES MODIFICADOS	28
2. ANÁLISIS DE RESULTADOS	29
2.1 ADAPTACIÓN DEL PROCESO DE INMOVILIZACIÓN	29
2.2 PRUEBAS DE INACTIVACIÓN FOTOCATALÍTICA	31
2.3 ESTABILIDAD DE LOS TEXTILES MODIFICADOS CON TiO_2	37
2.4 TIEMPO DE DESINFECCIÓN EFECTIVO	41
3. CONCLUSIONES	42
4. RECOMENDACIONES	43
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44
BIBLIOGRAFÍA	48
ANEXOS	50

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Esquema del proceso redox que ocurre en la interface TiO ₂ -electrolito bajo radiación.....	17
Figura 2 Etapas Metodológicas.....	21
Figura 3. Perdida de humedad de los textiles a través del tiempo.....	29
Figura 4 Cantidad de TiO ₂ inmovilizada sobre los textiles en función del tiempo de inmersión y del proceso continuo y discontinuo.....	30
Figura 5. Inactivación fotocatalítica de E. Coli en oscuridad, SODIS y con TiO ₂ suspendido a una concentración de 0,1g/L, para una intensidad acumulada de 70 W/m ²	32
Figura 6. Inactivación fotocatalítica de E. Coli con TiO ₂ inmovilizado y con TiO ₂ suspendido a una concentración de 0,1g/L, para una intensidad acumulada de 70 W/m ² . El inserto contiene la radiación UV.....	34
Figura 7. Inactivación fotocatalítica de E.coli con TiO ₂ suspendido, TiO ₂ inmovilizado y sodis hasta llegar a una intensidad acumulada de 70 Wh/m ² con radiación solar real.....	35
Figura 8. Cantidad lixiviada durante los reúsos de los textiles en reacciones de desinfección de E. Coli.....	37
Figura 9. A) Actividad fotocatalítica durante cuatro reúsos de los textiles modificados con TiO ₂ en función del tiempo y B) en función de la radiación solar real. El inserto contiene la radiación UV medida durante la reacción.....	39
Figura 10. Análisis desviación cuadrática media, obtenidas en 3 réplicas realizadas, para cada uno de los reúsos.....	40
Figura 11. Tiempo de desinfección efectivo.....	41

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Condiciones de inmovilización de los textiles a Escala piloto y Laboratorio	
.....	31

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. Cultivo, aislamiento y preservación de E. Coli	50
ANEXO B. Crecimiento de E. Coli ATCC 11229.....	51
ANEXO C. Curva de crecimiento E.Coli ATCC 11229.....	52
ANEXO D. Colector Parabólico Compuesto (CPC)	53

RESUMEN

TITULO: FOTODESINFECCIÓN DE AGUA CONTAMINADA MEDIANTE TiO₂ INMOVILIZADO SOBRE FIBRAS TEXTILES EN UN REACTOR CPC*

AUTORES: ANDREA CAMARGO HOLGUÍN
DANIEL ORÓSTEGUI CALDERÓN**

PALABRAS CLAVES: Fotocatálisis heterogénea, TiO₂ inmovilizado, fibras textiles, *E. Coli*, colector parabólico compuesto (CPC)

DESCRIPCION

El constante desarrollo industrial ha venido provocando una acelerada contaminación en las fuentes hídricas de todo el mundo, son muchas las muertes de personas a causa de agua contaminada por microorganismos patógenos como la Escherichia Coli.

En los últimos años se han implementado los procesos avanzados de oxidación (PAO's) como una alternativa tecnológicamente viable y novedosa para el tratamiento de efluentes contaminados, por esta razón se estudió la efectividad del TiO₂ inmovilizado en fibras textiles para la desinfección fotocatalítica de agua con carga orgánica simulada en un reactor CPC utilizando como contaminante la cepa *E. Coli* ATCC 11229. Como catalizador se usó el TiO₂ P-25 Degussa el cual fue inmovilizado sobre fibras textiles de 105x14 cm², por medio del método discontinuo de inmersión, con una concentración en la suspensión de 1% p/v y un tiempo total de inmersión de 3 horas. Estas condiciones fueron establecidas después de las pruebas de ajuste del método a nivel laboratorio, evidenciando que las condiciones reportadas en el laboratorio no fueron adecuadas para la adaptación del proceso a una escala piloto debido al gran tamaño de los textiles a modificar.

Adicionalmente se comprobó que la inmovilización del TiO₂ en las fibras textiles permite la descontaminación de mayores volúmenes de agua con una cantidad mínima de catalizador 1.4 g/L, siendo posible reusar los textiles en diferentes reacciones de desinfección. También se encontró que para las pruebas con TiO₂ inmovilizado se presenta una mayor disminución de la concentración bacteriana que para el TiO₂ suspendido en los primeros minutos de reacción.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Dr. Hernando Guerrero Amaya. Co-Director: Dra. Luz Marina Ballesteros Rueda

ABSTRACT

TITLE: PHOTODESINFECTION OF CONTAMINATED WATER THROUGH TiO₂ IMMOBILIZED ON TEXTILE FIBERS IN A CPC REACTOR*

AUTHORS: ANDREA CAMARGO HOLGUÍN
DANIEL ORÓSTEGUI CALDERÓN**

KEYWORDS: Heterogeneous photocatalysis, immobilized TiO₂, textile fibers, E. coli, composite parabolic collector (CPC)

DESCRIPTION

The constant industrial development has been causing an accelerated contamination in the water sources of the whole world, are many the deaths of people because of water contaminated by pathogenic microorganisms like Escherichia Coli.

In recent years, advanced oxidation processes (PAO's) have been implemented as a technologically viable and novel alternative for the treatment of contaminated effluents. For this reason, the effectiveness of TiO₂ immobilized in textile fibers for the photocatalytic disinfection of water With simulated organic load in a CPC reactor using the E. Coli strain ATCC 11229 as a contaminant. As catalyst, TiO₂ P-25 Degussa was used as catalyst and immobilized on textile fibers of 105 × 14 cm² by the discontinuous immersion method with a Suspension concentration of 1% w/v and a total immersion time of 3 hours. These conditions were established after the tests of adjustment of the method at laboratory level, evidencing that the conditions reported in the laboratory were not suitable for the adaptation of the process to a pilot scale due to the large size of the textiles to be modified.

In addition, it was found that the immobilization of TiO₂ in the textile fibers allows the decontamination of larger volumes of water with a minimum amount of catalyst 1.4 g / L, and it is possible to reuse the textiles in different disinfection reactions. It was also found that for tests with immobilized TiO₂ there is a greater decrease of bacterial concentration than for suspended TiO₂ in the first few minutes of reaction.

* Degree work

** Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering. Director: Dr. Hernando Guerrero Amaya. Co-Director: Dr. Luz Marina Ballesteros Rueda

INTRODUCCIÓN

Según el informe de la Organización Mundial de la Salud (OMS) y del Unicef actualmente más de 2500 millones de personas alrededor del mundo, no tienen acceso a servicios de saneamiento y más de 1000 millones aún obtienen su agua para beber de fuentes insalubres, este problema favorece las infecciones y amenaza el desarrollo humano en muchos países. En América Latina, aproximadamente el 4,45% de las muertes de menores de 5 años son causadas por infecciones provenientes del agua [1]. Por tal razón, la gran importancia que tiene la potabilización de la misma y en especial el desarrollo de procesos que sean accesibles a toda la población afectada por esta problemática.

Uno de los procesos más utilizados para disminuir el riesgo de ingesta de microorganismos es la cloración, sin embargo, este tratamiento conlleva a la formación de subproductos como los trihalometanos (THM) y los ácidos halacéticos (HAA's) cuyos estudios epidemiológicos asocian determinadas exposiciones (especialmente a los THM) con efectos sobre la salud como el cáncer de vejiga y determinados defectos de nacimiento en recién nacidos de madres expuestas. Otros procesos similares al ya mencionado, generalmente reducen la formación de THM y HAAs, pero incrementan los niveles de otros subproductos potencialmente tóxicos [2].

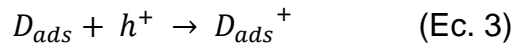
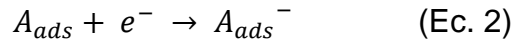
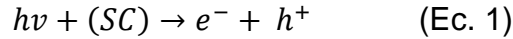
Por tal motivo, se ha recurrido a otros métodos alternativos como la descontaminación con luz solar (SODIS), una solución simple, de bajo costo y ambientalmente sostenible. Los microorganismo patógenos son vulnerables a la radiación UV-A, la cual actúa directamente en el ADN, los ácidos nucleico y las enzimas de los patógenos produciendo la muerte celular [3,4], además, la radiación interactúa con el oxígeno disuelto en el agua produciendo formas altamente reactivas de oxígeno (radicales libres de oxígeno y peróxidos de

hidrógeno) que interfieren con la estructura celular y ayudan a disminuir la concentración de patógenos [5]; la limitación de este método radica principalmente en el alto tiempo de exposición al que hay que someter el agua (hasta 6 horas) para lograr una desinfección total, aunque después de un periodo de oscuridad (24 horas) se logra evidenciar un recrecimiento de hasta 10^5 unidades formadoras de colonia por mililitro (UFC/ml). [6] Otra de las limitaciones del proceso es que no es útil para tratar grandes volúmenes de agua debido a que la intensidad de la radiación UV disminuye con la profundidad y solamente se logra un aumento de temperatura en el volumen del líquido cercano a la superficie por lo que para lograr una completa desinfección se necesitaría un mayor tiempo de exposición de la muestra al sol [7]. Según Kehoe se debe usar un diámetro de profundidad de agua de 6,5 A 11 cm, esto con la finalidad de que la radiación solar pueda penetrar y lograr una desinfección completa en conjunto con el aumento de temperatura del líquido [8].

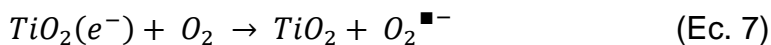
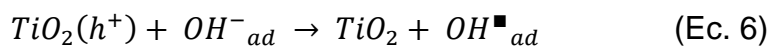
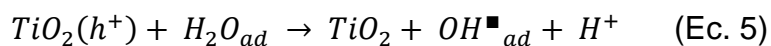
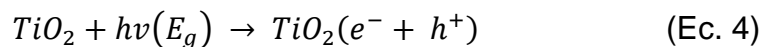
Los catalizadores heterogéneos con propiedades semiconductoras como el dióxido de titanio (TiO_2), son una interesante alternativa para dar solución a las limitaciones ya mencionadas de los procesos SODIS, permitiendo el desarrollo de nuevos procesos avanzados de oxidación (PAO) para la desinfección del agua.

La fotocatalisis heterogénea (FH) que forma parte de los llamados PAO's, donde se utiliza un material semiconductor como catalizador, el cual al ser irradiado absorbe fotones ($h\nu$) que aportan energía suficiente para que los electrones de la banda de valencia (BV) pasen a la banda de conducción (BC), generando electrones libres (e^-) en la banda de conducción y huecos (h^+ , sitios aceptadores de electrones) en la banda de valencia; dando lugar a pares electrón-hueco (ver Ec.1). De manera simultánea, en presencia de una fase fluida (gas o líquido) ocurre una adsorción espontánea de moléculas aceptadoras (A_{ads}) y de moléculas donadoras (D_{ads}) que reaccionan con los e^- y h^+ formados, respectivamente,

teniendo lugar una reacción de oxido-reducción en la superficie del catalizador (ver Ec.2 y Ec.3) [7,9].

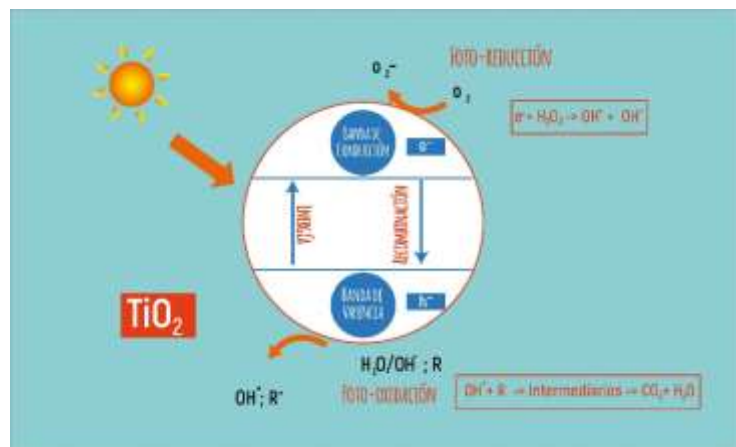


El mecanismo fotocatalítico más aceptado para explicar la degradación de contaminantes orgánicos en soluciones acuosas se representa en la Figura 1, en el cual se aprovecha la capacidad del TiO₂ de producir radicales oxidantes al ser irradiado con luz ultravioleta UV. Cuando el TiO₂ es iluminado con fotones cuya energía es igual o superior a la energía de la banda prohibida (*bandgap*, $h\nu = E_g$), ocurre una absorción de estos fotones y una creación dentro del conjunto de pares electrón-hueco (ver Ec.4). El electrón (e_{bc}^{-}) de la BV es promovido hacia la BC dejando una vacante de carga positiva conocida como hueco (h_{bv}^{+}). Estas cargas fotogeneradas pueden migrar a través de la superficie del catalizador, donde inician reacciones de óxido-reducción. Los huecos dan lugar a las reacciones de foto-oxidación, mientras que los electrones de la banda de conducción dan lugar a las reacciones de foto-reducción. Los huecos reaccionan con el agua (ver Ec.5) o con iones hidroxilos OH⁻ (ver Ec.6), produciendo el radical OH[•], que se encarga de los procesos de oxidación [10]; por otro lado, los electrones (e^{-}) pueden generar radicales OH[•] al reaccionar con oxígeno molecular para generar el radical superóxido ($O_2^{\bullet -}$) que también puede actuar en la oxidación de materia orgánica y de bacterias (ver Ec.7) [11].



Los contaminantes adsorbidos en la superficie de las partículas del TiO_2 , son oxidados por el radical OH^\bullet , el cual tiene la mayor incidencia en la desinfección fotocatalítica de agua (DFA) contaminada con población bacteriana (*Lactobacillus acidophilus*, *Saccharomyces cerevisiae* y *E. Coli*) [12], actuando como iniciador de una serie de reacciones en cadena que dan origen a la degradación lipídica de los componentes de la membrana celular de los microorganismos, ocasionando la descomposición de los ácidos grasos poliinsaturados (AGP) y ruptura de las cadenas proteicas, que le dan fluidez e integridad estructural a las células [13]. Esta desestabilización da lugar al desmoronamiento de la estructura de la membrana celular que conduce a una pérdida de permeabilidad, resistencia mecánica, movilidad y fluidez de la membrana generando su posterior lisis y muerte [14].

Figura 1 Esquema del proceso redox que ocurre en la interface TiO_2 -electrolito bajo radiación.



Fuente: Autores. Basado en CLEMENTE Jaime Pey. Aplicación de procesos de oxidación avanzada (fotocatálisis solar) para tratamiento y reutilización de efluentes textiles. Tesis de grado. Valencia. Universidad Politécnica de Valencia. Departamento de Ingeniería Textil y Papelera.

Debido a la difícil cuantificación de todos los microorganismos presentes en el agua, el microorganismo más empleado para estudios de desinfección fotocatalítica bacteriana es la *E. Coli* por ser indicador de la contaminación fecal y por su facilidad en el aislamiento y manejo.

En la última década, diferentes estudios sobre el uso del TiO_2 para la modificación de textiles han sido realizados con el fin de obtener materiales de autolimpieza, pero solo a partir de 2010 se vio con interés este tipo de modificación para aplicaciones fotobactericidas. Uno de los aspectos más importantes del proceso de modificación de textiles con TiO_2 , es la adhesión del semiconductor en la superficie del mismo, puesto que es fundamental para la obtención de un sistema compuesto estable y duradero en el tiempo. Por tal razón, este tema de investigación se ha convertido en interés para varios autores [15-19]. Por ejemplo, en 2005 Yuranova et al. [20] desarrollaron textiles de algodón recubiertos de TiO_2 - SiO_2 preparando un coloide de SiO_2 y uno de TiO_2 que fueron mezclados en proporción 1:1 con la finalidad de limpiar y degradar manchas de vino tinto bajo radiación solar, llegando a la conclusión de que el recubrimiento de TiO_2 - SiO_2 sobre el algodón tiene mayor efectividad fotocatalítica que un recubrimiento de solo TiO_2 , debido a la alta dispersión y los efectos estructurales de la sílice presente, además que este revestimiento no daña la estructura del algodón. En el año de 2009 Mejía et al. [21], centraron sus investigaciones en la preparación, prueba y modificación de telas de poliéster mediante la adhesión de TiO_2 a la superficie de la misma para degradar metanol gaseoso bajo radiación solar; utilizando SiO_2 sol-gel para adherir TiO_2 en telas de poliéster y observaron que esta técnica de fijación le atribuye estabilidad al textil y actividad tras varios ciclos de lavado. En el año 2014 Velasco [22] concluyó que el uso de materiales ligantes como el TEOS previene el desprendimiento de TiO_2 por varios ciclos de uso de los textiles modificados.

El desarrollo de estos nuevos materiales va ligado a dos características esenciales que son su estabilidad y actividad bactericida; sin embargo, estos atributos dependen de la naturaleza y del método de inmovilización usado para fijar el fotocatalizador a los textiles. Respecto a dichos métodos, las técnicas más utilizadas y reportadas son la inmersión, electrodeposición y el uso de aglutinantes. De los anteriores, el método de inmovilización por inmersión es el más atractivo por su bajo costo, el cual consiste en sumergir el textil en una suspensión del fotocatalizador (que generalmente es una mezcla en fase diluida o coloidal) durante un tiempo determinado y a condiciones ambientales [21]. En la actualidad se encuentran reportadas diferentes preparaciones de la suspensión del fotocatalizador tales como el sol-gel utilizando precursores de TiO_2 , sol-gel utilizando precursores de SiO_2 en el cual se suspende TiO_2 , TiO_2 suspendido en agua destilada y TiO_2 suspendido en silicona, entre otros [22].

Aprovechando las ventajas de la fotocatalisis, especialmente el uso de luz solar, actualmente muchas investigaciones se han centrado en replicar los estudios realizados en el laboratorio a reactores a escala piloto [4, 23]. Existen diferentes tipos de fotoreactores como son los concentradores parabólicos y sistemas estáticos planos, no obstante, su funcionalidad no es muy eficiente respecto a la captación de la energía. La unión de estos dos tipos de sistemas son los colectores parabólicos compuestos (CPC), ya que combinan las características de cada uno: concentrar la radiación solar y conservar las propiedades de los colectores planos, ser estáticos y recoger la radiación difusa, demostrando que es una alternativa viable a la mejora de la desinfección solar de agua [24]. Por tanto, se puede utilizar para diseñar sistemas a escala más grande para el tratamiento de un mayor volumen de agua para hogares o pequeñas comunidades. No obstante, la eficiencia del fotorreactor depende de cómo intervengan los parámetros operacionales, tales como: la concentración de catalizador, el potencial de irradiación, la concentración inicial de microorganismos y la geometría del reactor [4, 23].

De acuerdo con lo anterior, y con el fin de contribuir en el desarrollo científico, el propósito principal de esta investigación es analizar el proceso de desinfección fotocatalítico en la inactivación de E. coli, mediante la utilización de TiO_2 inmovilizado en fibras textiles, bajo la radiación solar en un reactor CPC, e identificar, modificar y escalarlas variables necesarias para la adaptación y adecuación del textil para llevar a cabo un proceso a escala piloto.

1. METODOLOGÍA

En esta sección se describen La metodología desarrollada para este proyecto, la cual se realizó en tres etapas fundamentales como se muestra en la Figura 2 y los materiales, equipos y procedimientos utilizados para la inmovilización del TiO_2 sobre textiles de algodón crudo por el método de inmersión.

Se realizó una revisión bibliográfica de los diferentes trabajos realizados con respecto a la inmovilización de TiO_2 y su actividad fotobactericida, mediante los cuales se pudieron identificar las variables de mayor importancia para el desarrollo de esta investigación, así como los parámetros que favorecen el proceso.

Figura 2 Etapas Metodológicas



Fuente: Autores

1.1 INMOVILIZACIÓN DE TiO_2 SOBRE TEXTILES DE ALGODÓN

Para la realización del proceso de inmovilización se partieron de los parámetros reportados en estudios previos realizados en el laboratorio de fotocatalisis del

Centro de Investigación en Catálisis (CICAT), siendo estos pH = 3, concentración de la suspensión = 1 g/L, tiempo en el ultrasonido a 60 Hz = 15 min, tiempo de curado = 10 min, temperatura de curado = 120°C, tiempo de secado = 30 min y tiempo de inmersión = 30 min [25], [22]. Sin embargo, debido a la diferencia en el área de los textiles utilizados a nivel laboratorio (3x3 cm²) y los utilizados en este trabajo (105x14 cm²) se decidió analizar la efectividad de estos parámetros en 3 variables fundamentales del proceso de inmovilización: Tiempo de secado, Método de inmersión y tiempo de inmersión.

1.1.1 Modificación y adaptación del textil. Se realizan recortes rectangulares de tela con área de 105x14 cm², fileteados para evitar pérdidas de las fibras, siendo utilizados para la inmovilización del TiO₂. El textil que se usó fue tela cruda 100% algodón, compuesta por fibras de algodón que no han pasado por ningún proceso físico, ni químico (fabricado y distribuido por Comertex, Bucaramanga). Este textil está formado por fibras vegetales que están compuestas químicamente por celulosa en un 91% y el resto de su composición tiene que ver con materiales nitrogenados, cera, minerales y agua [26]; Dichos recortes se lavaron con una solución de NaOH al 0.2M para retirar impurezas, luego se enjuagaron con agua destilada para retirar el NaOH residual [22] y posteriormente se sometieron a un proceso de secado en un Horno (Precisión, Thermo Scientific) a 100°C por un tiempo efectivo de secado que se determina al ejecutar el siguiente procedimiento: una vez lavados los textiles se acomodan en el horno que previamente fue precalentado a 100°C, luego se dejaron secar por 120 min. Después de transcurrido este tiempo se sacaron los textiles, se pesaron con una balanza digital (Pioneer, OHAUS CORP, legibilidad de 0,0001 g), se determinó el peso promedio de 3 réplica de cada textil, pasados 30 minutos se repitió el procedimiento hasta que el peso de las telas fue estable entre un intervalo y otro.

Posteriormente se preparó una suspensión de TiO₂ en agua destilada (15L) a una concentración de 1g/L [25], se usó como fotocatalizador TiO₂ comercial Degussa

P-25, compuesto por las fases cristalina anatasa y rutilo en una proporción 80:20, con una densidad de $3,5 \text{ g/cm}^3$, superficie específica de $50 \pm 15 \text{ cm}^2/\text{g}$ y tamaño promedio de partícula entre 20 y 49nm [27]. La suspensión se homogenizó por un tiempo de 30 minutos usando un Ultra Turrax (T 65 Basic, IKA) que trabajo a 4000 rpm, esto con el fin de disminuir los aglomerados en la suspensión acuosa [28]. Seguidamente se varió el pH a un valor de 3 con el fin de garantizar una mayor estabilidad en la suspensión de TiO_2 [25]. Para el control y la variación del pH se utilizó Ácido clorhídrico fumante 37% (Merck) y una solución de Hidróxido de Sodio 100% (Merck), y el mismo fue medido utilizando un medidor de pH (Thermo Scientific).

Se evaluaron dos métodos de inmersión, uno continuo y el otro discontinuo, con el fin de valorar la influencia en la cantidad de catalizador fijado a los textiles, ya que este es un parámetro de gran importancia en las pruebas de inactivación de *E. Coli*. Rincón et al. [23] encontraron que 0,1 g/L de catalizador en suspensión es suficiente para absorber toda la luz incidente y por tanto no hay ventaja en ir más allá de esta carga de catalizador. Asimismo, Duarte et al. [29] quienes trabajaron en un reactor CPC con las mismas características del de esta investigación corroboraron que dicha concentración era suficiente para lograr la desinfección a escala piloto. De acuerdo a lo anterior se decidió que la cantidad mínima a inmovilizar en los textiles para trabajar un volumen de 14 litros de agua contaminada en el reactor CPC es de 1,4 gramos, dicha cantidad fue distribuida en los 4 textiles que se usaron en el reactor, siendo la cantidad mínima de catalizador igual a 0,35 gramos por textil.

Para el proceso en continuo se modifican dos textiles dejándolos sumergidos y paralelos entre si de forma horizontal, espaciados dos centímetros uno del otro en la suspensión de TiO_2 , durante 60, 120 y 180 minutos bajo agitación para evitar la precipitación del fotocatalizador y permitir la difusión del TiO_2 hacia los textiles. Durante el proceso de inmersión cada 15 minutos se verificó y ajustó el pH con el

fin de mantenerlo en un valor de 3. Una vez culminado el proceso de inmersión, los textiles se pasaron por un ultrasonido durante 15 minutos a 60 Hz [25], esto con el fin de desprender las partículas de TiO_2 débilmente adheridas al textil. Luego se procede a secarlos en el horno (Precision, Thermo Scientific) a 100°C , inmediatamente después se pasaron a un horno precalentado a 120°C por un tiempo de 10 min, con el fin de generar un choque térmico (curado) que mejora la adhesión de las partículas de TiO_2 en los textiles [22] y para finalizar se pesan en una balanza digital.

Para el proceso discontinuo al igual que en el proceso continuo se modifican dos textiles simultáneamente, pasada una hora de inmersión los textiles se sacan y se pasan por el ultrasonido por un tiempo de 15 minutos. Seguidamente se someten a un proceso de secado y curado como el anteriormente descrito, después se pesan en una balanza digital con la finalidad de conocer el peso de TiO_2 inmovilizado. Posteriormente el proceso se repite tantas veces como son necesarias para que se obtenga la cantidad necesaria de catalizador por textil (0,34 g). Durante el proceso de inmersión cada 15 minutos se verifica el pH de la suspensión y se hace el ajuste del mismo para mantenerlo en un valor de 3.

Debido a que se deben usar cuatro telas en el proceso, se realiza el proceso anteriormente descrito una vez más, con el fin de completar las cuatro telas a utilizar en el proceso de desinfección en el reactor CPC.

1.2 PRUEBAS DE INACTIVACIÓN FOTOCATALÍTICA

1.2.1 Aspectos microbiológicos. En este apartado se describe la metodología usada para almacenar, preservar, cultivar y aislar la cepa bacteriana *E. Coli* ATCC 11229 utilizada para la evaluación de la actividad fotocatalítica de los textiles modificados. Este microorganismo fue proveído por Microbiologics® Inc. en forma de pellets liofilizados.

Un pellet liofilizado de *E. Coli* fue repicado en Agar nutritivo (Merck) e incubado durante 24 horas a 35°C, con el fin de aislar colonias del microorganismo. Después del aislamiento, cada colonia se retiró del agar y se depositó en un frasco de criopreservación (CRYOBANK™) con 25 perlas de cerámica suspendidas en una solución especial de fosfatos, sacarosa, glicerol y peptona. Luego, el frasco se agitó enérgicamente para adherir la biomasa a las perlas y se retiró la solución especial restante. Finalmente, el frasco de criopreservación contaminado se almacenó en un congelador a -70°C con la finalidad de preservar la cepa bacteriana (Ver anexo A).

Cultivo y crecimiento del microorganismo

El crecimiento del microorganismo se llevó a cabo en un Erlenmeyer esterilizado, inoculando 1 perla CRYOBANK™ con *E. Coli* ATCC 11229 en 10 ml de medio de cultivo LB (Luria Bertani)¹ preparado en agua destilada y esterilizado. El inóculo se mantuvo en condiciones aerobias por 24 horas en agitación constante a 120 rpm y una temperatura de 35±2 °C, pasado este tiempo se adicionaron 122 ml del medio de cultivo LB y se mantuvo a las mismas condiciones de agitación y temperatura por 22 horas hasta alcanzar la fase estacionaria de crecimiento. El crecimiento del microorganismo se realizó hasta la fase estacionaria debido a que en esta fase el microorganismo presenta menor vulnerabilidad ante procesos de oxidación (Ver Anexo B).

Durante la incubación del microorganismo se tomaron muestras al iniciar, una hora después y posteriormente cada 2 horas, las cuales se diluyeron en solución salina estéril y se sembraron en agar recuento (Merck), con el fin de verificar que esté alcanzara la fase estacionario de crecimiento (Ver Anexo C).

¹Luria Bertani (1% p/v triptona (Oxoid); 0,5% p/v extracto de levadura (Oxoid) y 1% p/v NaCl (Carlo Erba)

Preparación de la suspensión bacteriana

Para todas las reacciones de fotodesinfección de *E. Coli* se tomó el cultivo (122 ml) y con el mismo se llenaron 12 tubos Falcon con 11 ml cada uno, posteriormente se centrifugó a 3100 rpm durante 20 minutos, se eliminó el sobrenadante dejando la biomasa celular la cual se lavó con solución salina estéril (0, 85g NaCl (Carlo Erba) diluido en 100 ml de agua destilada) y se concentró en 6 tubos Falcon. Estas suspensiones se centrifugaron bajo las mismas condiciones durante 15 minutos para obtener seis nuevos pellets de biomasa libre de residuos orgánicos. Seguidamente se eliminó el sobrenadante y después cada uno de los pellets se resuspendió en 5 ml de agua destilada estéril para finalmente agregarlos al medio de reacción (Agua destilada, en el tanque de reacción del CPC).

1.2.2 Prueba de desinfección fotocatalítica de agua usando TiO₂ inmovilizado en fibras textiles en un reactor CPC. Las pruebas de desinfección fotocatalítica fueron realizadas en el Parque Tecnológico Guatiguará de la Universidad Industrial de Santander, ubicado en el municipio de Piedecuesta, Santander; usando un Reactor Parabólico Compuesto (CPC) SOLWATER+AQUACAT ACADUS-2008/0.6 (ECOSYSTEM S.A, España) el cual tiene un volumen total de 20 L, un volumen iluminado de 6,1 L y una superficie irradiada de 0,6 m² (Anexo D).

Para realizar el proceso de desinfección se trabajó con un volumen de 14L de agua destilada, un flujo de 10L/min y 4 recortes de tela con TiO₂ inmovilizado dispuestos a lo largo de los tubos del CPC con la ayuda de 4 tubos auxiliares sobre los cuales se encuentran enrolladas las telas.

Para empezar, la suspensión bacteriana de *E. Coli* correspondiente a 30 ml se agrega al tanque del CPC y se recircula durante 5 min en oscuridad (tiempo de adaptación y homogenización) obteniendo una concentración de 10⁶ UFC/ml. Posteriormente se expone a la luz solar y se toma la primera muestra de agua

contaminada (tiempo cero de la reacción); se continúa tomando muestras cada 15 min durante la primera hora de reacción y cada 30 minutos durante el tiempo restante. Las reacciones se llevan a cabo entre las 10 am y 5 pm, tomándose como tiempo límite de reacción el correspondiente al obtener una energía incidente acumulada de 70 Wh/m², esto con el propósito de establecer unas condiciones estándares, ya que la intensidad de radiación es variable a lo largo del día. Cada una de las muestras se analizó por la técnica de diluciones seriadas y conteo en placa de microgota [30], siendo sembradas por duplicado y cada punto en la curva representa el promedio de 3 repiques en la siembra por cada muestra. Con el fin de determinar si existe inactivación bacteriana por efecto de la radiación solar utilizada, se realizó una reacción SODIS a las mismas condiciones descritas anteriormente y otra reacción en oscuridad con el propósito de evaluar inactivación bacteriana por estrés mecánico y para verificar el comportamiento de la cepa bacteriana en el medio de reacción (Agua destilada).

Medición de radiación UV solar

La irradiación solar UV-A local fue medida con un radiómetro ACADUS 85-PLS (ECOSYSTEM S.A.; España) el cual provee datos de energía incidente (W/m²) y energía incidente acumulada (Wh/m²) a longitudes de onda entre 300 y 400 nm, dichos valores se normalizaron por medio de la Ec.8.

$$Q_{uv,n} = Q_{uv,n-1} + \Delta t_n \overline{UV_{G,n}} \frac{A_{CPC}}{V_{TOT}} \quad (\text{Ec.8})$$

Donde Q_{uv} es la energía UV-A acumulada por unidad de volumen, Δt_n es el periodo de tiempo entre dos muestras consecutivas, $\overline{UV_{G,n}}$ es el promedio de la intensidad UV, A_{CPC} es la superficie iluminada del fotorreactor y V_{TOT} es el volumen total del reactor.

Determinación del tiempo de desinfección efectivo

El tiempo de desinfección efectivo (TDE₂₄) se refiere al tiempo en que las muestras se mantienen libres de microorganismos una vez culminado el proceso de desinfección. Este se determina almacenando en oscuridad las muestras tomadas después de las reacciones. Posteriormente se procedió a tomar alícuotas cada 30 minutos con el fin de realizar el proceso de dilución y posterior siembra para cada una de las mismas, pasadas 24 horas se realiza el conteo de UFC y se determina el TDE₂₄.

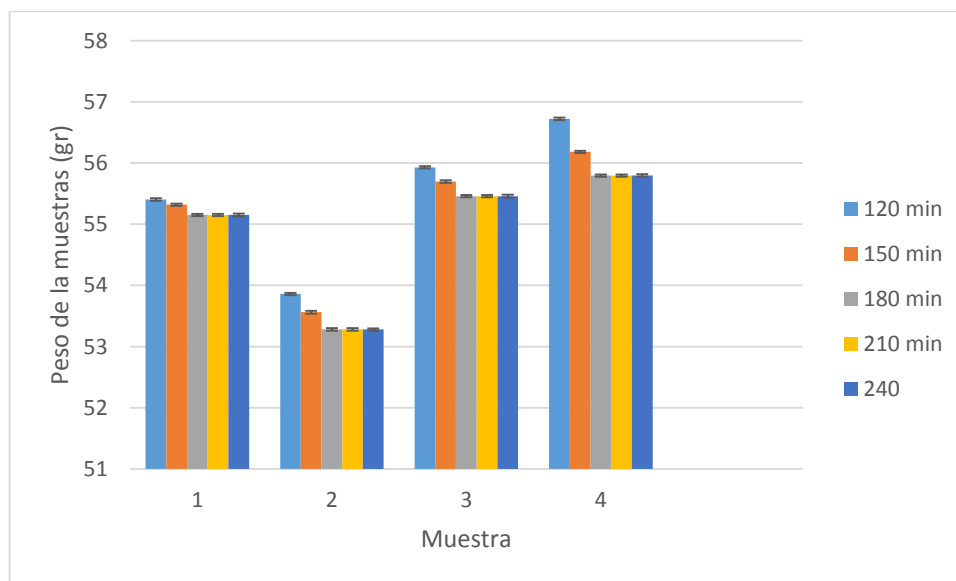
1.2.3 Estabilidad de los textiles modificados. La cantidad de usos de los textiles se determinó en función de la pérdida de peso y la reducción de la actividad bactericida de los mismos, cada uso hace referencia a una prueba de desinfección fotocatalítica en el reactor CPC con los mismos textiles, previo a cada uso los textiles fueron lavados con agua destilada para remover los restos de biomasa. Las muestras se pesaron antes y después de cada prueba con una balanza digital por triplicado

2. ANÁLISIS DE RESULTADOS

2.1 ADAPTACIÓN DEL PROCESO DE INMOVILIZACIÓN

En la Figura 3 se ilustra la pérdida de humedad de las muestras a lo largo del proceso de secado, como es de esperarse a medida que el tiempo aumenta la cantidad de agua eliminada es mayor, encontrándose que el punto en el que el peso de las muestras se estabiliza es a los 180 minutos ya que los valores tomados de ahí en adelante son los mismos por lo que se decide tomar este valor como tiempo mínimo de residencia en el horno para todos los textiles a secar.

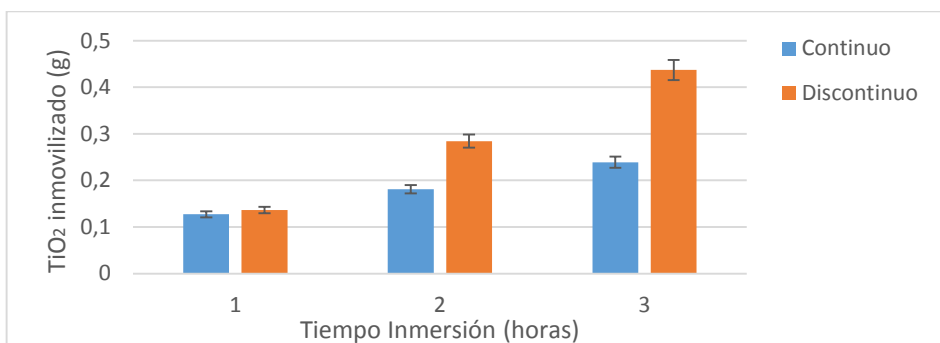
Figura 3. *Perdida de humedad de los textiles a través del tiempo*



En la Figura 4 se presenta la cantidad de TiO_2 adherida a los textiles en función del tiempo de inmersión y del método utilizado; manteniendo constante la concentración en la suspensión de 1g/L.

Se observa que el incremento en el tiempo de inmersión aumenta la cantidad de TiO_2 adherido, tal y como lo observaron Rodríguez et al. [31]. Sin embargo, se observa que el método de inmovilización discontinuo logra una mayor adhesión del TiO_2 y esto se puede explicar por la eliminación de los excesos de catalizador usando ultrasonido y al tratamiento con alta temperatura (curado) al cual se someten las muestras entre una inmersión y otra, debido a que en este paso los $-\text{OH}$ de los grupos carboxilos formados en la superficie del textil y los $-\text{OH}$ presentes en la superficie del TiO_2 , pueden reaccionar y perder una molécula de agua, creando enlaces entre las partículas de TiO_2 y el textil [32], favoreciendo así la inmovilización de TiO_2 al textil.

Figura 4 Cantidad de TiO_2 inmovilizada sobre los textiles en función del tiempo de inmersión y del proceso continuo y discontinuo



En cuanto al tiempo de inmersión necesario, en la Figura 4 se observa que para llegar a la cantidad de catalizador deseada usando el método de inmovilización discontinuo (por lo menos 0,35gr de $\text{TiO}_2/\text{textil}$) fue necesario un total de 3 inmersiones de 1 hora cada una para un tiempo total de 3 horas.

De los resultados anteriormente obtenidos y cumpliendo el requerimiento de cantidad de catalizador inmovilizado se escogió el método de inmersión discontinuo para realizar la inmovilización del catalizador como el más adecuado, ya que con el método continuo y 3 horas de inmersión no se logra adherir la

cantidad necesaria. Sin embargo, Tanto el proceso en continuo como discontinuo presenta inconvenientes para mantener la homogeneidad de la concentración en todas las zonas del recipiente de inmersión originando una variabilidad del $\pm 7\%$ en la cantidad de catalizador adherida para diferentes textiles (ver Figura 4). La homogeneidad en la concentración no se mantiene debido al difícil control de la agitación en grandes volúmenes de suspensión, ocasionando precipitación del catalizador.

Resumiendo, se encontró que las condiciones estudiadas durante el escalamiento del método de inmovilización del TiO_2 tuvieron que ajustarse respecto al método utilizado en el laboratorio y estos cambios son recopilados en la Tabla 1.

Tabla 1 *Condiciones de inmovilización de los textiles a Escala piloto y Laboratorio*

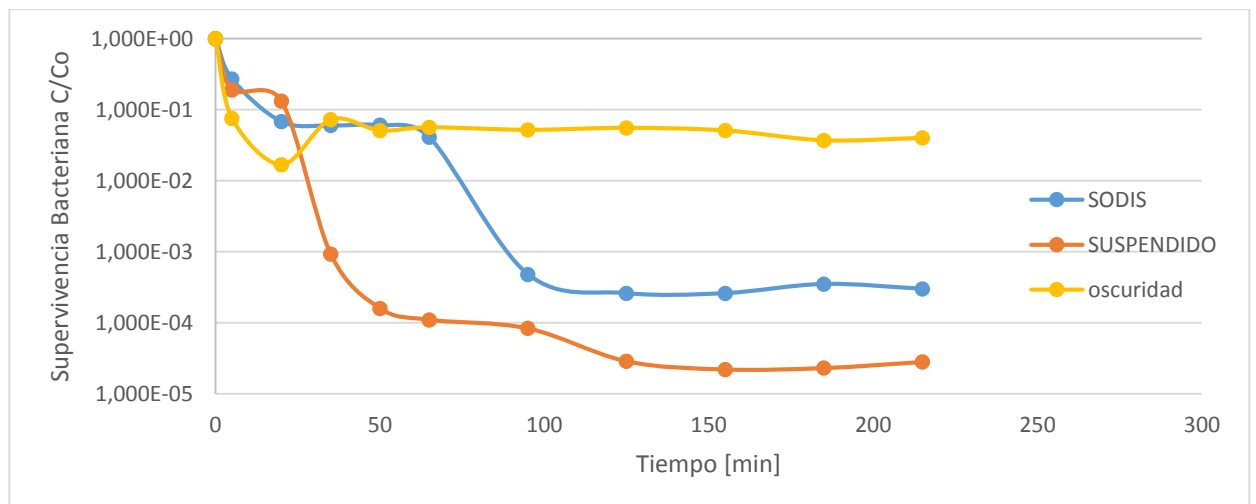
Variable	Laboratorio	Escala Piloto
Método de Inmovilización	Continuo	Discontinuo
pH de la Suspensión	3	3
Concentración Suspensión	1 g/L	1 g/L
Temperatura de Curado	120°C	120°C
Tiempo de Curado	10 min	10 min
Temperatura de Secado	100°C	100°C
Tiempo de Secado	30 min	3 horas
Tiempo de Inmersión	30 min	3 horas
Tamaño del textil	3x3 cm ²	105x14 cm ²
Tiempo de Ultrasonido	15 min	15 in

2.2 PRUEBAS DE INACTIVACIÓN FOTOCATALÍTICA

En la Figura 5 se muestra los resultados obtenidos durante la desinfección de *E. Coli* respecto al tiempo para reacciones en oscuridad, SODIS (sin catalizador) y con TiO_2 suspendido, en el cual el catalizador es agregado de forma directa al medio de reacción. En esta se observa que el proceso de desinfección con TiO_2 suspendido se acelera durante los primeros 50 minutos de tratamiento comparado con el tratamiento sin catalizador (SODIS). Estos resultados permiten establecer

que la utilización del catalizador conduce a una disminución notoria del tiempo de exposición al sol y a una mayor desinfección en comparación a la técnica SODIS. En los primeros minutos de la reacción en oscuridad se observa una disminución en la concentración bacteriana ya que la reacción se llevó a cabo dentro del fotoreactor, generando estrés mecánico debido al paso de los microorganismos a través de la bomba. Por otra parte, este hecho se puede explicar teniendo en cuenta que en los primeros minutos de reacción la bacteria está en un proceso de adaptación al nuevo medio en el que se encuentra causando la inactivación. Después de este periodo se puede observar que la bacteria vuelve a mostrar un crecimiento y se mantienen en un valor estacionario durante el tiempo de la reacción, permitiendo inferir que la desinfección en el reactor CPC puede ser lograda en presencia o ausencia de catalizador, además se observa que aunque ambos desinfectan la inactivación bacteriana se ve favorecida en presencia del catalizador.

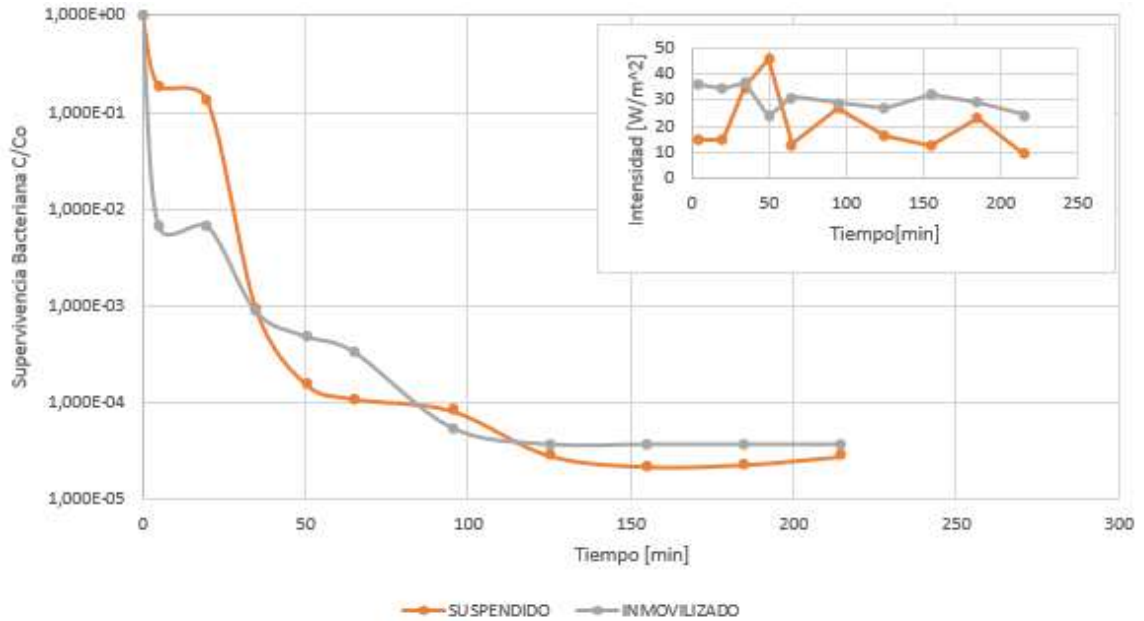
Figura 5. Inactivación fotocatalítica de E. Coli en oscuridad, SODIS y con TiO_2 suspendido a una concentración de 0,1g/L, para una intensidad acumulada de 70 W/m^2



En la Figura 6 se observa el comportamiento de la actividad bactericida obtenido al comparar la técnica de desinfección con TiO_2 suspendido y la evaluación de la desinfección utilizando TiO_2 inmovilizado en fibras textiles. Se puede observar una disminución exponencial de la concentración bacteriana después de los primeros 5 min de iluminación, esto gracias al proceso fotocatalítico ocurrido en la superficie del catalizador que como se mencionó anteriormente, genera la liberación de especies oxidantes altamente perjudiciales para el microorganismo como consecuencia de las reacciones de óxido-reducción [7,11].

También se observa que para las pruebas con TiO_2 inmovilizado se presenta una mayor disminución de la concentración bacteriana que para el TiO_2 suspendido en los primeros minutos de reacción, este resultado se puede explicar debido a que al tener el TiO_2 inmovilizado, este siempre está expuesto a la luz solar, permitiendo la generación de radicales OH^\bullet por la activación del catalizador, mientras que cuando el catalizador se encuentra suspendido en el CPC, este necesariamente debe pasar por todo el reactor, ocasionando que por algunos periodos de tiempo el catalizador no se encuentre en presencia de la luz solar, lo que podría ocasionar una disminución en la producción del radical hidroxilo, encargado de iniciar el proceso de lisis celular.

Figura 6. Inactivación fotocatalítica de *E. Coli* con TiO_2 inmovilizado y con TiO_2 suspendido a una concentración de 0,1g/L, para una intensidad acumulada de 70 W/m^2 . El inserto contiene la radiación UV

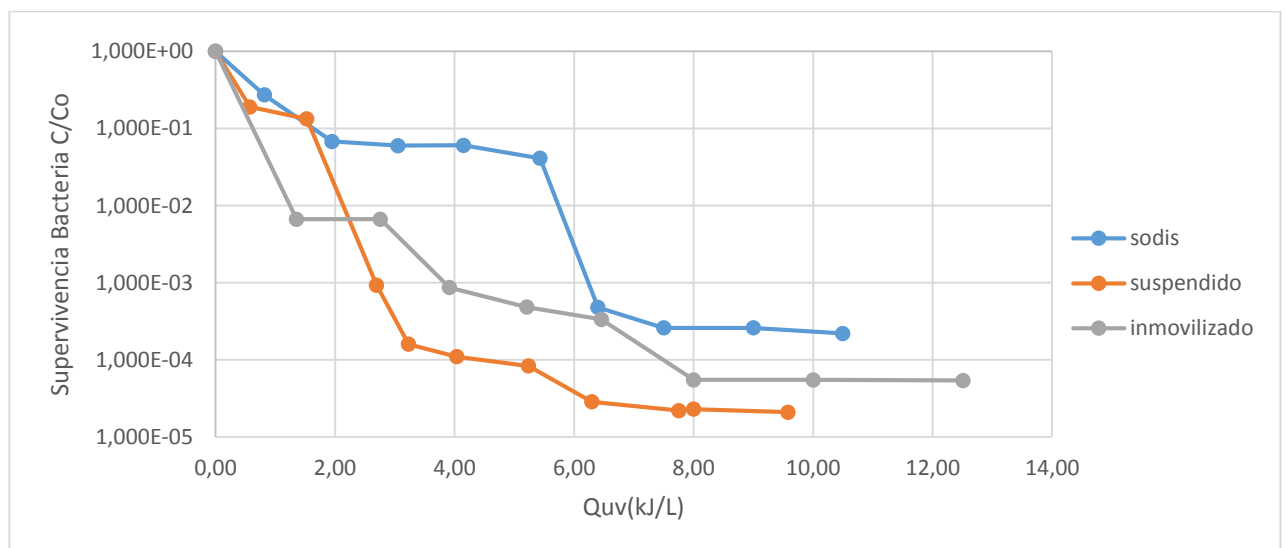


Adicionalmente se puede evidenciar que para un tiempo aproximado de 35 min la tendencia de inactivación en el CPC se invierte, es decir, la reacción con TiO_2 inmovilizado presenta una disminución en la inactivación de *E. Coli*, mientras que en la reacción utilizando TiO_2 suspendido aumenta la inactivación hasta llegar a un tiempo de 50 min, hecho que se explica mirando el inserto de la Figura 7 donde se puede evidenciar que a partir del minuto 35 hay un cruce entre las dos curvas de radiación incidente y por tanto la incidencia de energía es mucho mayor en la reacción con el catalizador suspendido que la del inmovilizado. Con base en lo anteriormente descrito se evidencia que un parámetro bastante influyente en este tipo de procesos es la acumulación de energía, la cual depende mucho de las condiciones climáticas en las que se lleva a cabo la reacción. Además para llegar al criterio de parada establecido (70 Wh/m^2) en este trabajo cada reacción demoró tiempos diferentes y esto sugiere que al expresar la inactivación de *E. Coli* en un

reactor CPC en términos del tiempo podría dar lugar a interpretaciones erróneas de los resultados, ya que la intensidad solar recibida a lo largo del día es bastante fluctuante, haciendo improbable la generalización de un tiempo de residencia para las reacciones, por esta razón se decidió analizar el efecto de la variable energía UV acumulada (Q_{uv}). (VerEc.8).

En la Figura 7 se presentan los resultados de la fotodesinfección de *E. Coli* utilizando TiO_2 inmovilizado, TiO_2 suspendido y SODIS en términos de radiación solar real en un CPC.

Figura 7. Inactivación fotocatalítica de *E.coli* con TiO_2 suspendido, TiO_2 inmovilizado y sodis hasta llegar a una intensidad acumulada de 70 Wh/m^2 con radiación solar real



Se puede observar que en presencia de TiO_2 suspendido la concentración bacteria se mantiene constante una vez se alcanza una cantidad de energía acumulada por litro de agua de 6.3 kJ/L , en lugar de 7.5 y 8 kJ/L para la reacción SODIS y con TiO_2 inmovilizado respectivamente.

Se cree que la poca eficiencia mostrada por la reacción con TiO_2 inmovilizado, se debió principalmente a la disminución en la interacción entre las bacterias y el TiO_2 soportado, ya que las bacterias se deben difundir a través del soporte poroso del textil, adicionalmente se cree que el textil puede actuar como un suministro de nutrientes para las bacterias ya que el algodón es un compuesto orgánico, estos resultados son similares a los obtenidos por Fernández et al.[33] quienes trabajaron en un reactor CPC, con TiO_2 suspendido y TiO_2 inmovilizado sobre un papel de fibra de vidrio. Asimismo se cree que debido a que la inmovilización de TiO_2 no es homogénea en toda la superficie del textil se pueden crear aglomerados que ocasionan que una parte del TiO_2 inmovilizado no se active, debido a que las reacciones con catalizador se llevan a cabo en la superficie del mismo.

Adicionalmente se puede observar que para la reacción SODIS, el proceso de inactivación, continua hasta llegar a una intensidad acumulada de 7,5KJ/L. Este comportamiento coincide con los resultados encontrados por Rincón et al [34], quienes trabajaron con catalizador TiO_2 -P-25 en un CPC y observaron que en ausencia de TiO_2 , la concentración de *E. Coli* activa disminuye a medida que la energía acumulada aumenta hasta 7,5 kJ/L, después de esta energía acumulada ya no se produce más inactivación de la bacteria.

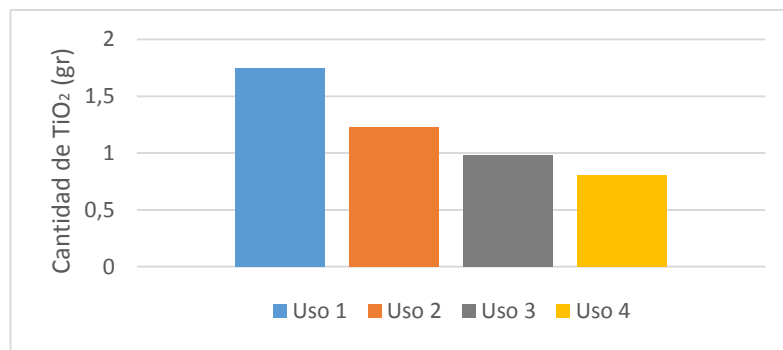
A pesar que la inactivación bacteriana con el TiO_2 suspendido (2800 UFC/ml) no es mejorada por la inmovilización del catalizador (3700 UFC/ml). Esta última presenta ventajas tanto en sistemas continuos como discontinuos, ya que no es necesario realizar pasos para la recuperación del catalizador (decantación y filtración) ni para la utilización del agua potabilizada por parte de los usuarios.

2.3 ESTABILIDAD DE LOS TEXTILES MODIFICADOS CON TiO₂

En la Figura 8 se muestra la variación en la cantidad de TiO₂ inmovilizado en los textiles después de cada uso. A medida que aumentan los reúsos disminuye la cantidad de TiO₂ fijado, por lo tanto, se puede deducir que después de cada uso se lixivia una cantidad del catalizador debido al arrastre del mismo por el agua que va fluyendo dentro del CPC. Con estos resultados también se puede evidenciar que la interacción entre el catalizador y el textil no es lo suficientemente fuerte para no ser afectada por el caudal de agua. Por tanto, Mejorar la interacción es un reto que debe superarse para que este sistema de potabilización de agua pueda ser utilizado a nivel comercial. También, se observa que a mayor número de usos menor es la pérdida de TiO₂, esto indica que el desprendimiento es menor en los textiles con bajas cantidades de TiO₂. Estas observaciones también fueron realizadas por Venkata et al. [36], Rodríguez et al. [31] y Velasco [22].

Además, En la Figura 8 se observa que la pérdida de catalizador entre el uso 1 y 2 es mayor comparada con los usos 3 y 4, lo cual puede deberse a que el tiempo de ultrasonido utilizado pudo no ser suficiente para retirar las partículas de catalizador débilmente adheridas durante el proceso discontinuo de inmersión.

Figura 8. Cantidad lixiviada durante los reúsos de los textiles en reacciones de desinfección de E. Coli

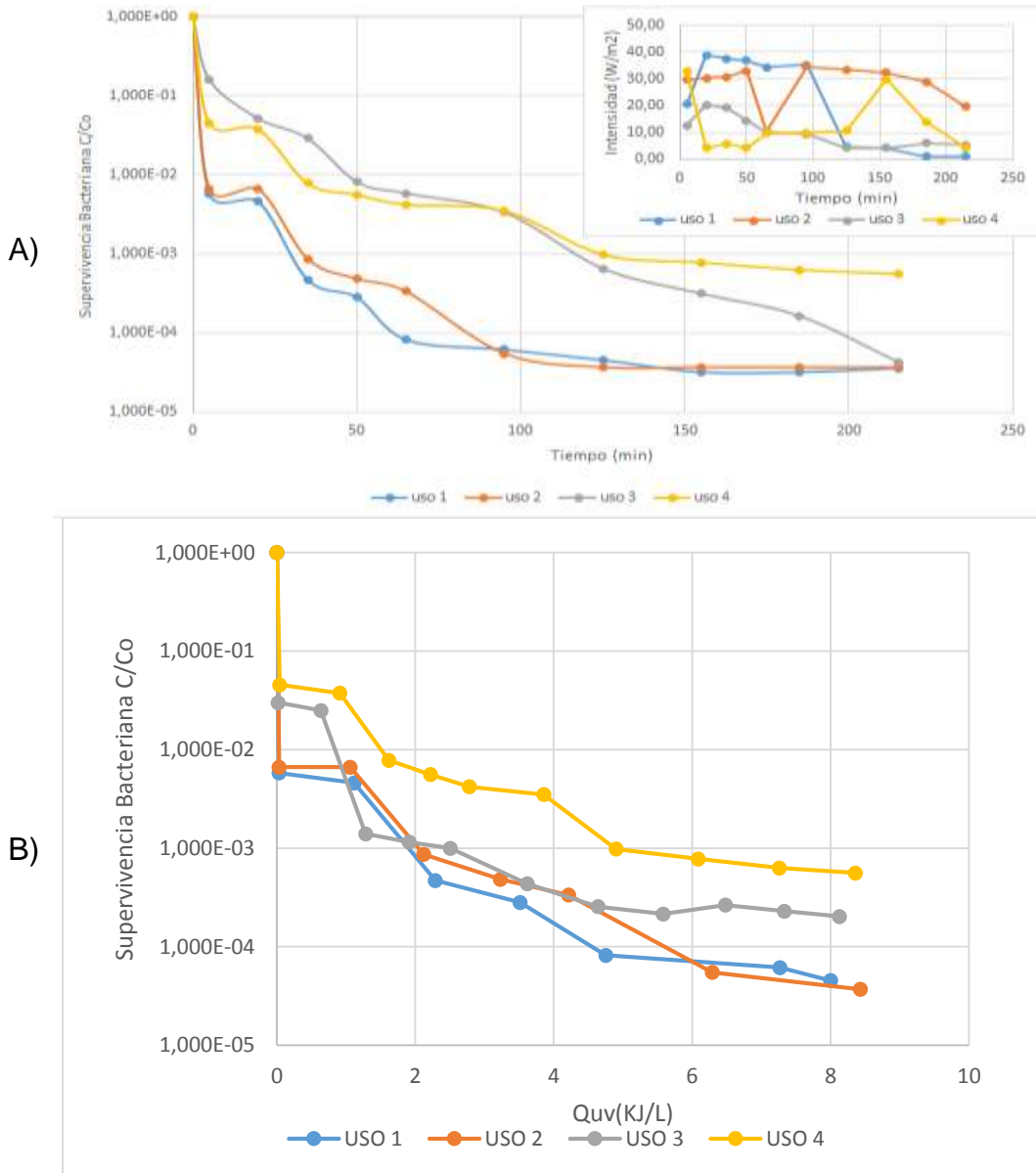


En cuanto a la actividad fotocatalítica de los textiles después de cada uso es mostrada en la Figura 9. Se puede observar que la pendiente de inactivación disminuye entre un reuso y otro, esto se puede explicar debido a que existe una relación directa entre la pérdida de peso en cada reuso (ver Figura 8) y la actividad fotobactericida (ver Figura 9.a), esta relación también fue observada por Venkata et al. [36] y está asociada con el desprendimiento del TiO_2 ocasionado por el arrastre.

En la Figura 9.a. se evidencia que para los dos primeros usos la actividad fotocatalítica es la esperada, en cuanto al tercer uso muestra un comportamiento diferente a las muestras anteriores, este se debe principalmente a que las condiciones climáticas al momento de realizar dicha reacción no favorecieron el proceso de desinfección, no obstante al analizar la Figura 10.b. se puede observar que el comportamiento para este uso sigue siendo el mismo que para los anteriores, evidenciando como anteriormente se había dicho la fuerte influencia del parámetro intensidad en las pruebas de desinfección en un reactor CPC.

Al detallar el cuarto uso, se puede observar que la actividad fotocatalítica es menor en la Figura 9.b, esto es debido a que para dicha reacción la cantidad de TiO_2 que hay en los textiles es casi la mitad comparada con la del primer uso, por lo que se produce una rápida recombinación de los pares electrón-hueco ($e^- - h^+$) impidiendo así, que ocurran las reacciones redox responsables de la formación de especies oxidantes que interviene en la degradación fotocatalítica [8].

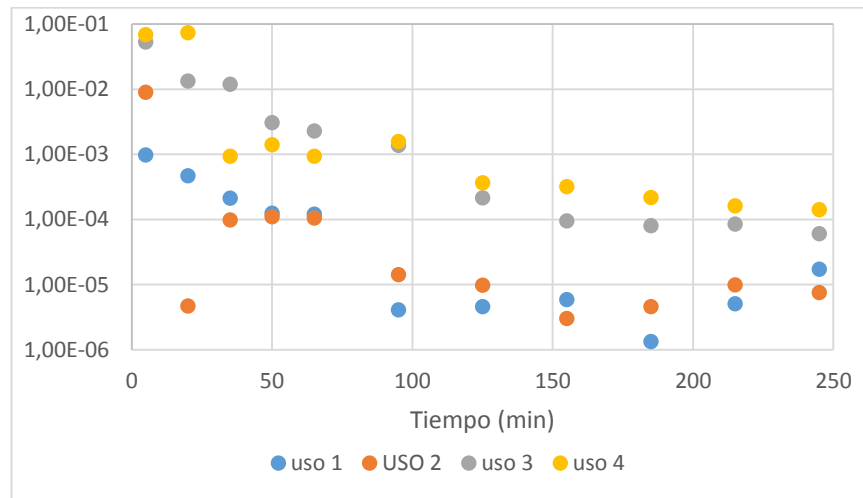
Figura 9. A) Actividad fotocatalítica durante cuatro reúsos de los textiles modificados con TiO₂ en función del tiempo y B) en función de la radiación solar real. El inserto contiene la radiación UV medida durante la reacción.



Con base en los resultados anteriores se concluye que la cantidad efectiva de reúsos es de 3 días, esta posibilidad de reusar el catalizador inmovilizado permite la descontaminación de mayores volúmenes de agua con una cantidad menor de catalizador.

En la Figura 10, se observa el análisis de desviación para 3 réplicas de las pruebas de reúso por el método de desviación cuadrática media.

Figura 10. Análisis desviación cuadrática media, obtenidas en 3 réplicas realizadas, para cada uno de los reúsos



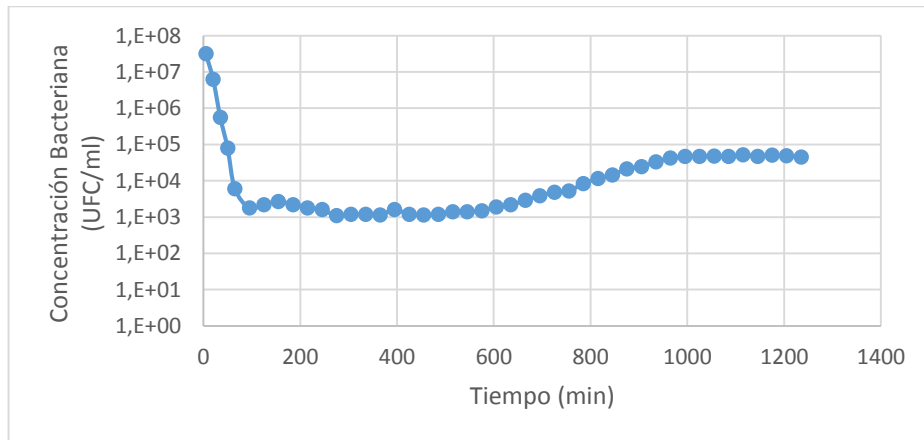
Se encuentra que para los primeros minutos de reacción la dispersión de las muestras es mayor que para los últimos, esto se explica, debido a la técnica de conteo empleada, puesto que para menores concentraciones de microorganismos el conteo es mucho más fácil y por tanto no hay tanto error entre una medida y otra. Por lo tanto, se disminuye el error generado por el mismo.

Adicionalmente se puede observar que a medida que aumenta el número de reúsos, la desviación es mayor, esto es debido a que la concentración de los microorganismos aumenta en los reusos 3 y 4 en comparación con los reusos 1 y 2, debido a la pérdida de actividad fotobactericida.

2.4 TIEMPO DE DESINFECCIÓN EFECTIVO

En la Figura 11 se muestra el comportamiento de los microorganismos durante el proceso de desinfección y una vez terminada la exposición a la luz solar. La concentración bacteriana al finalizar la reacción (2×10^3 UFC/ml) se mantiene constante hasta el minuto 575 en el cual las bacterias que estaban inhibidas debido al proceso de desinfección, recuperan su actividad y recrecen hasta un valor cercano a 1×10^5 UFC/ml. Este mismo comportamiento se mantuvo para todas las reacciones que se realizaron, hallando así un tiempo efectivo de desinfección de 8 horas después de terminada la reacción.

Figura 11. Tiempo de desinfección efectivo



3.CONCLUSIONES

Se comprobó que las condiciones reportadas en el laboratorio variaron para la adaptación del proceso a una escala piloto debido al gran tamaño de los textiles a modificar.

La metodología de inmersión de una manera discontinua permite obtener una mejora considerable en la cantidad de catalizador inmovilizado sobre las fibras textiles, siendo está de más del 80% respecto a la obtenida por el método tradicional que se realiza de forma continua.

La inmovilización del TiO_2 en las fibras textiles permite la descontaminación de mayores volúmenes de agua con una cantidad mínima de catalizador, debido a la posibilidad de reusar los textiles en diferentes reacciones de desinfección.

La implementación de un proceso real usando este tipo de tecnología está limitada por la radiación solar incidente, variable que afecta fuertemente la actividad fotobactericida de los textiles y por la lixiviación del catalizador durante el proceso de desinfección.

4. RECOMENDACIONES

Se recomienda estudiar el efecto del tiempo del ultrasonido con el fin de observar si esta es la causa de la diferencia en la pérdida de catalizador entre el uso 1 y los demás usos.

Se recomienda el uso de agentes ligantes como el SiO_2 con el fin de aumentar la estabilidad del catalizador inmovilizado, previniendo así el desprendimiento del mismo durante los reúsos.

Modificar el TiO_2 con metales nobles con el fin de mejorar su actividad fotobactericida y lograr una mayor desinfección de microorganismos, se recomienda la plata que es capaz de inhibir el crecimiento bacteriano sin necesidad de luz UV, ayudando así a aumentar el tiempo efectivo de desinfección. Desarrollar y/o adaptar equipos para facilitar el proceso de inmovilización de textiles de mayor tamaño.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] A. Fernández, C. du Mortier. "Evaluación de la condición del agua para consumo humano en Latinoamérica", in: En Solar SafeWater, 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 wáter: experimental studies of chlorine, chloramine, and trihalomethanes". J. Natl. Cancer Inst. Vol. 85. 1993. Pp 817-822.
- [4] Malato, S., Fernández – Ibáñez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J., Gernjak, W., Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. Catalysis Today, Vol. 147. 2009. Pp 1-59.
- [5] KHAENGRANG, R. and REED, R.H: Oxygen and photoinactivation of *Escherichia coli* in UVA and sunlight. Journal of Applied Microbiology. 2005, 99, 39-50
- [6] CASTRO, Camilo A; ARAMBULA, Alba L; CENTENO, Aristóbulo y GIRALDO, Sonia A. Degradación Heliofotocatalítica de *Escherichia coli* en Sistemas tipo Desinfección SODIS, con Dióxido de Titanio Modificado. *Inf. tecnol.* [online]. 2009, vol.20, n.6, pp.29-36. ISSN 0718-0764. <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-07642009000600005>
- [7] LOPÉZ, Polo. FERNANDEZ, Pilar, UBOMBA, E. NAVNTOFT and C. GARCIA. Elimination of wáter pathogens with solar radiation using an automated sequential batch CPC reactor. Journal of Hazardous Materials. 2011, 196, 16-22.
- [8] Kehoe, S., Joyce, T., Ibrahim, P., Gillespie, J., Shahar, R., and McGuigan. . Effect of agitation, turbidity, aluminum foils reflectors and container volumen on the inactivation efficiency of batch-process solar desinfectors. Elsevier Science Ltda. Pergamon. Great Britain. Wat. Res. Vol 35, N° 4, pp. 1061-1066. 2010.

- [9] A. Mills, S. Le Hunte. "An Overview of Semiconductor Photocatalysis". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. Vol. 108. 1997. Pp 1-35.
- [10] V. M. Sarria, S. Parra, A.G. Rincón, C. Pulgarin, R. A. Torres. Nuevos sistemas electroquímicos y fotoquímicos para el tratamiento de aguas residuales y de bebida.
- [11] S. E. Reyes. Evaluación del efecto de las variables de síntesis de TiO₂ en fase líquida sobre su fotoactividad. Tesis de grado. 2009.
- [12] Srinivasan, C., y Somasundaram, N., Bactericidal and detoxification effects of irradiated semiconductor catalyst, TiO₂. *Current Science*. Vol 85. 2003. Pp 1431-1438.
- [13] Muriel, P., Peroxidation of lipids and liver damage. En: oxidants, antioxidants and free radicals. Baskin y Salem (eds.), Taylor & Francis, New York. Vol 14. 1997. Pp 161-168.
- [14] Maness, P., Smolinski, S., Blake, D.M., Huang, Z., Wolfrum, E.J., y Jacoby, W.A., Bactericidal Activity of Photocatalytic TiO₂ Reaction: toward an Understanding of Its Killing Mechanism. *Appl. Environ. Microbiol.* Vol 65. 1999. Pp 4094-4098.
- [15] A. Alinsafi, F. Evenou, E.M. Abdulkarim, M.N. Pons, O. Zahraa, A. Benhammou, A. Yaacoubi, A. Nejmeddine. Treatment of textile industry wastewater by supported photocatalysis. *Dyes Pigments*. Vol. 74. 2007. Pp 439-445.
- [16] Majid Montazer, Esfandiar Pakdel. Functionality of nano titanium dioxide on textiles with future aspects: Focus on wool. *J. Photochem. Photobiol., B*. Vol. 12. 2011. Pp 293-303.
- [17] X. Zhang, L. lei. Effect of preparation methods on the structure and catalytic performance of TiO₂ /AC photocatalytic. *J. Hazard. Mater.* Vol. 153. 2008. Pp 827-833.
- [18] H.D. Mansilla, C. Bravo, R. Ferreyra, M.I. Litter, W.F. Jardim, C. Lizama, J. Freer, J. Fernandez. Photocatalytic EDTA degradation on suspended and immobilized TiO₂. *J. Photochem. Photobiol., A*. Vol. 181. 2006. Pp 188-194.

- [19] J. Matos, J. Laine, J.M. Hermann, D. Uzcategui, J.L. Brito. Influence of activated carbón upon titania on aqueous photocatalytic consecutive runs of phenol photodegradation. *Appl. Catal., B*. Vol. 70. 2007. Pp 461-469.
- [20] T. Yuranova, R. Mosteo, J. Bandara, D. Laubb, J. Kiwi. Self-cleaning cotton textiles surfaces modified by photoactive SiO₂ / TiO₂ coating. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, vol. 244, p. 160-167.
- [21] M.I. Mejia, J.M. Marin, G. Restrepo, L.A. Rios, C. Pulgarin y J. Kiwi. Preparation, testing and performance of a TiO₂ / polyester photocatalyst for the degradation of gaseous metanol. *Appl. Catal., B*. Vol. 94. 2010. Pp.166.
- [22] E. Velasco. Estudio de la inmovilización de TiO₂ en poliéster funcionalizado para el desarrollo de textiles fotobactericidad. Trabajo de Maestria. Universidad Industrial de Santander. 2014. P.p 36-43.
- [23] Rincon, Angela G, Pulgarin, Cesar. Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H₂O₂ on E. coli K12 photocatalytic inactivation by TiO₂. Implications in solar wáter disinfection. *Appl. Catal. B*. Vol. 51. 2004. Pp. 283-302.
- [24] Alrousan, M.I. Lopez, Ppolo Dunlop, M, Fernandez, I., P, Byrne, J.A. Solar photocatalytic disinfection of wáter with immobilized titanium dioxide in re-circulating flow CPC reactors. *Appl. Catal. B: Environmental*. 2012, doi:10.1016/j.apcatb.2012.07.038.
- [25] Flórez, D. A., Suárez M. C. Modificación del pH y la concentración del TiO₂ en suspensión para el estudio de la distribución de catalizador inmovilizado sobre fibras de algodón crudo y su efecto en la actividad fotocatalítica. Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander. (2016). 61 p.
- [26] RIELLO, G., PARTHASARATHI, P., (EDS.). *The spinning world: a global history of cotton textiles, 1200-1850* Oxford University Press. P 261-190. (2001)
- [27] CHEN, D., LI, F., RAY, A.K. External and internal mass transfer effect on photocatalytic degradation. *En: Catalysis Today*. (2001), vol. 66, p. 475-485
- [28] KIMITOSHI, S. et al. Ultrasonic Dispersion of TiO₂ Nanoparticles in Aqueous suspension. *Journal of American Ceramic Society*, (2008). Vol. 98, no. 8, 2481-2487.

- [29] DUARTE M., FERNANDEZ E., Evaluacion de la efectividad del TiO₂ dopado con Ag en la fotodeinfeccion de agua utilizando un colector parabólico compuesto CPC. Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander. 2012. Pp. 42-47.
- [30] Oates, P., Shanahan, P., Polz, M. Solar disinfection (SODIS): simulation of solar radiation for global assessment and application for point-of-use water treatment in Haiti. *Water Research*. 2003, 37, 47-54.
- [31] C. Rodriguez. A. Di Cara, F.N.R. Renaud, J. Freney, N. Horvais, R. Borel, E. Puzenat, C. Guillard. En: Antibacterial effects of photocatalytic textiles for footwear application. *Catal. Today* 2014, vol. 230, p. 41-46.
- [32] K.T. Meilert, D. Laub, J. Kiwi. Photocatalytic self-cleaning of modified cotton textiles by TiO₂ clusters attached by chemical spacers. *J. Molecular Catal. A*. 2005, Vol. 237, Pp 101-108.
- [33] P. Fernández, J. Blanco, C. Sichel, S. Malato. Water disinfection by solar photocatalysis using compound parabolic collectors. *Catalysis Today*, Vol. 110. 2005. Pp 345-352.
- [34] Rincon, Angela and G. Pulgarin, Cesar. 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.
- [35] Rincon, Angela and G. Pulgarin, Cesar. Photocatalytical inactivation of *E. coli*: effect of (continuous–intermittent) light intensity and of (suspended–fixed) TiO₂ concentration. *Appl. Catal., B*. Vol. 44. 2003. Pp. 263-284.
- [36] K. Venkata SubbaRao, MachirajuSubbranhmanyam, Pierre Boule. Immobilized TiO₂ photocatalyst during long-term use: decrease of its activity. En: *Appl. Catal., B*. 2004, vol. 49, p. 239-249

BIBLIOGRAFIA

DUARTE M., FERNANDEZ E., Evaluacion de la efectividad del TiO₂ dopado con Ag en la fotodeinfeccion de agua utilizando un colector parabólico compuesto CPC. Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander. 2012. Pp. 42-47.

E. Velasco. Estudio de la inmovilización de TiO₂ en poliéster funcionalizado para el desarrollo de textiles fotobactericidad. Trabajo de Maestria. Universidad Industrial de Santander. 2014. P.p 36-43.

Flórez, D. A., Suárez M. C. Modificación del pH y la concentración del TiO₂ en suspensión para el estudio de la distribución de catalizador inmovilizado sobre fibras de algodón crudo y su efecto en la actividad fotocatalítica. Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander. (2016). 61 p.

M.I. Mejia, J.M. Marin, G. Restrepo, L.A. Rios, C. Pulgarin y J. Kiwi. Preparation, testing and performance of a TiO₂ / polyester photocatalyst for the degradation of gaseous metanol. Appl. Catal., B. Vol. 94. 2010. Pp.166.

Malato, S., Fernández – Ibáñez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J., Gernjak, W., Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. Catalysis Today, Vol. 147. 2009. Pp 1-59.

P. Fernández, J. Blanco, C. Sichel, S. Malato. Water disinfection by solar photocatalysis using compound parabolic collectors. Catalysis Today, Vol. 110. 2005. Pp 345-352.

Rincon, Angela and G. Pulgarin,Cesar. 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.

Rincon, Angela and G. Pulgarin, Cesar. Photocatalytical inactivation of *E. coli*: effect of (continuous–intermittent) light intensity and of (suspended–fixed) TiO₂ concentration. *Appl. Catal., B*. Vol. 44. 2003. Pp. 263-284.

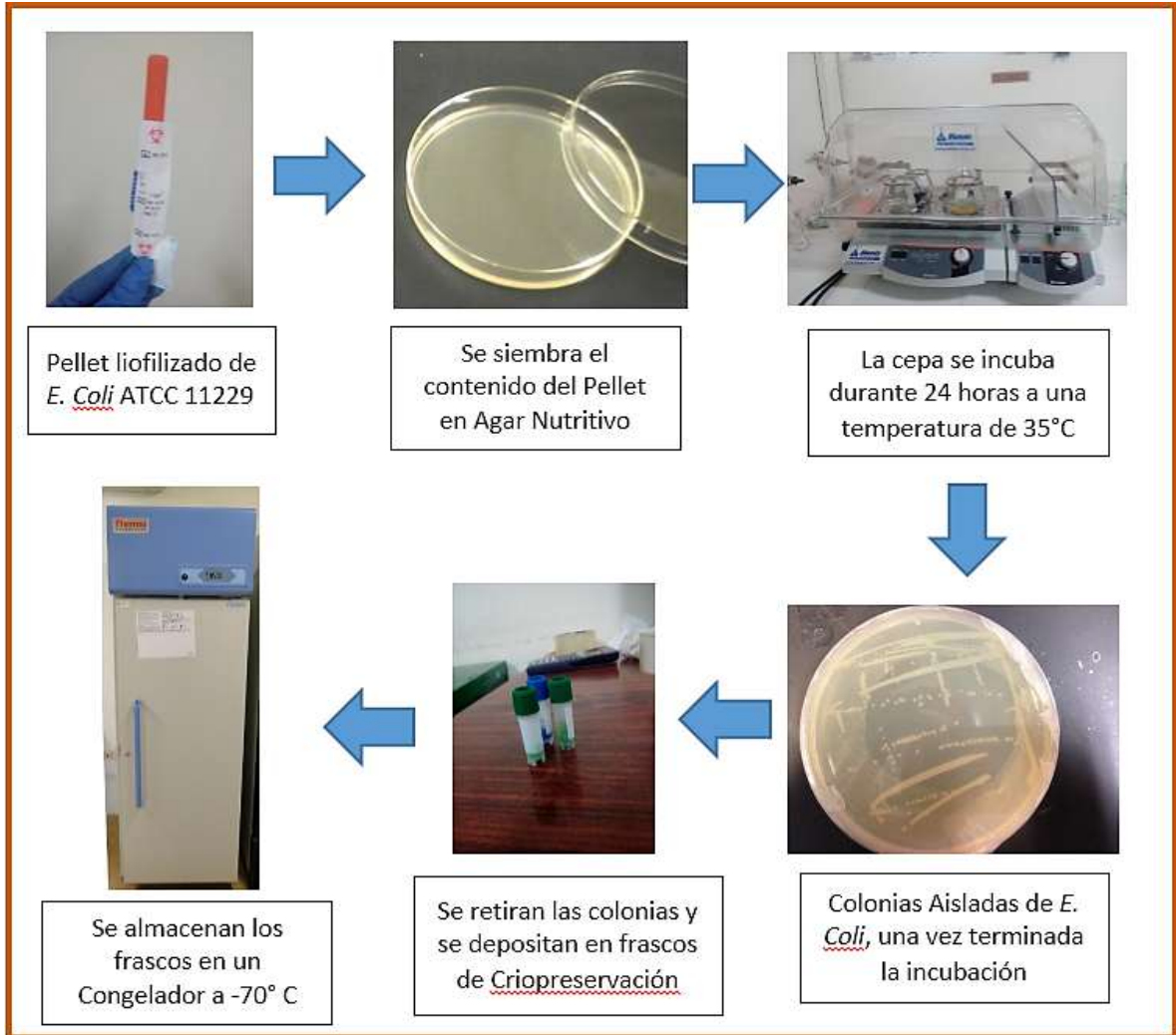
Rincon, Angela G, Pulgarin, Cesar. Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H₂O₂ on *E. coli* K12 photocatalytic inactivation by TiO₂. Implications in solar water disinfection. *Appl. Catal. B*. Vol. 51. 2004. Pp. 283-302.

T. Yuranova, R. Mosteo, J. Bandara, D. Laubb, J. Kiwi. Self-cleaning cotton textiles surfaces modified by photoactive SiO₂ / TiO₂ coating. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, vol. 244, p. 160-167.

ANEXOS

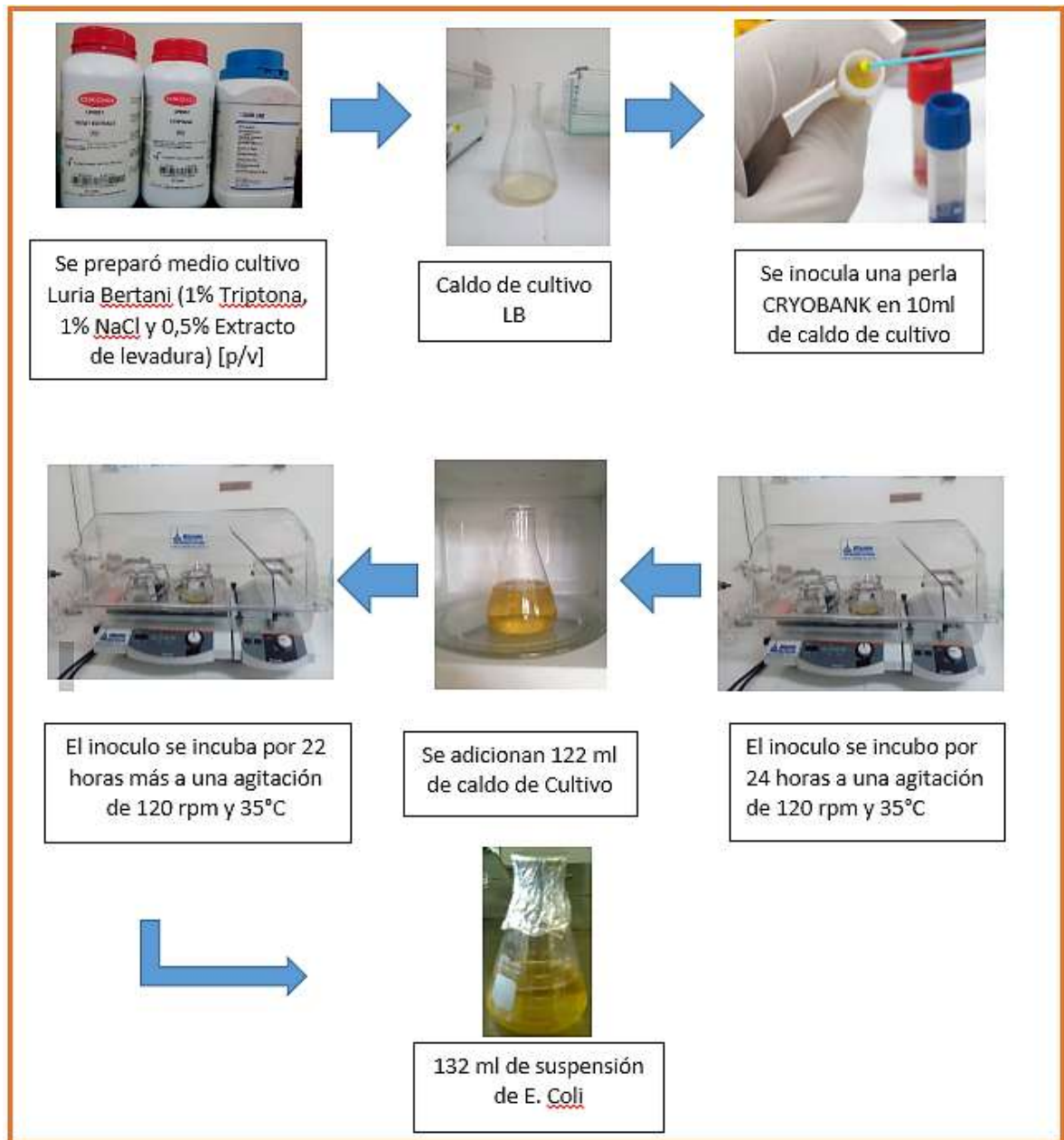
ANEXO A. Cultivo, aislamiento y preservación de *E. Coli*

Figura A. 1. Secuencia para el Cultivo, Aislamiento y Preservación de *E. Coli*



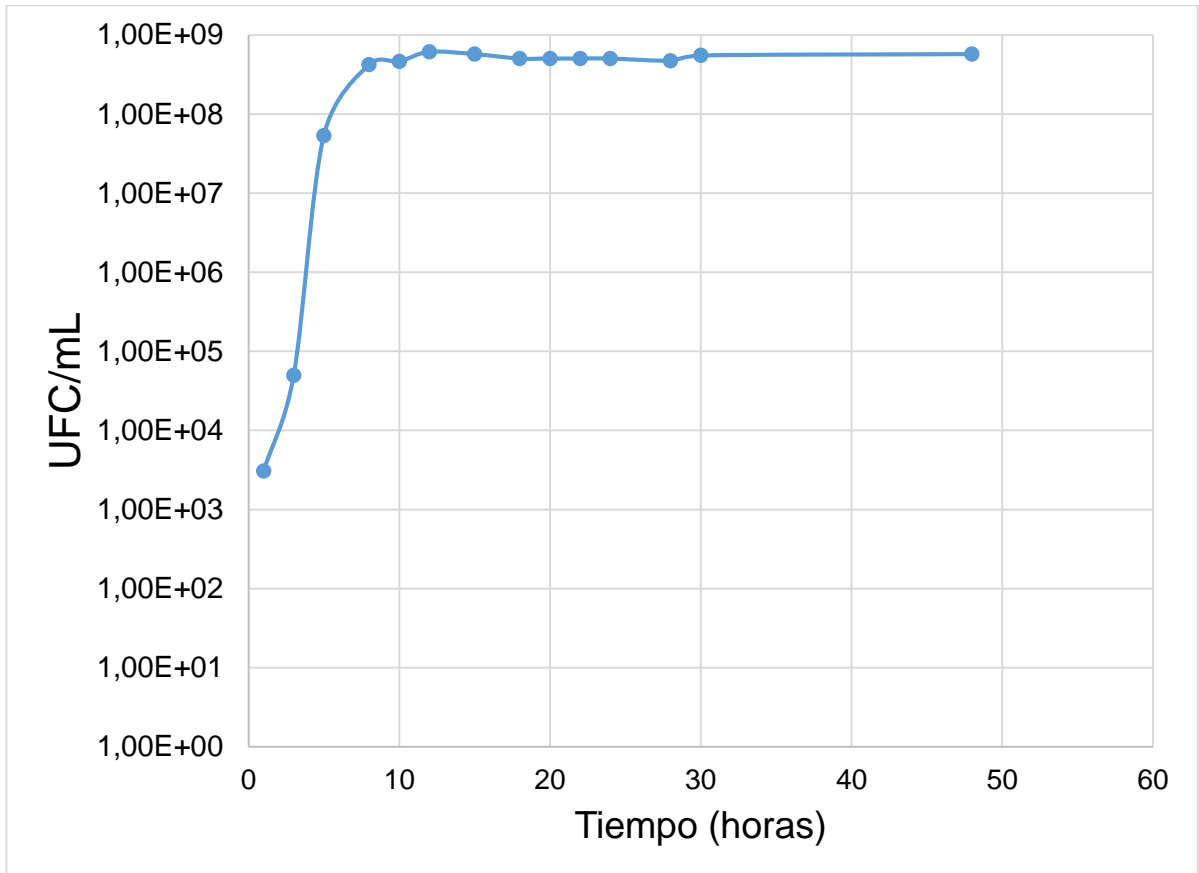
ANEXO B. Crecimiento de *E. Coli* ATCC 11229

Figura A. 2. Crecimiento de *E. Coli* ATCC 11229



ANEXO C. Curva de crecimiento *E. Coli* ATCC 11229

Figura A. 3. Curva de Crecimiento *E. Coli* ATCC 11229



ANEXO D. Colector Parabólico Compuesto (CPC)

La ecuación explícita para un reflector CPC con un reactor tubular se puede obtener de la Figura D.1 donde un punto reflector genérico S puede describirse en términos de dos parámetros: el ángulo θ , comprendido entre los segmentos OA y OR (O es el centro del tubo receptor en el punto R)

$$\rho = \overline{RS}$$

La solución matemática para la curva de la Figura A.1 viene dada por dos porciones separadas: una involuta ordinaria para el tramo ente los puntos A y B y CPC es el ángulo de aceptación ($2\theta_A$), que delimita el rango angular dentro del cual todos los rayos incidentes son interceptados directamente por el tubo receptor o reflejados sobre el mismo.

$\rho = R\theta$ Para parte AB de la curva.

$$\rho = r \left[\frac{\theta + \theta_a + \pi - \cos(\theta - \theta_a)}{1 + \sin(\theta - \theta_a)} \right] \text{ para } \theta_a + \frac{\theta}{2} \leq |\theta| \leq \frac{3\pi}{2} - \theta_a \text{ Parte BC}$$

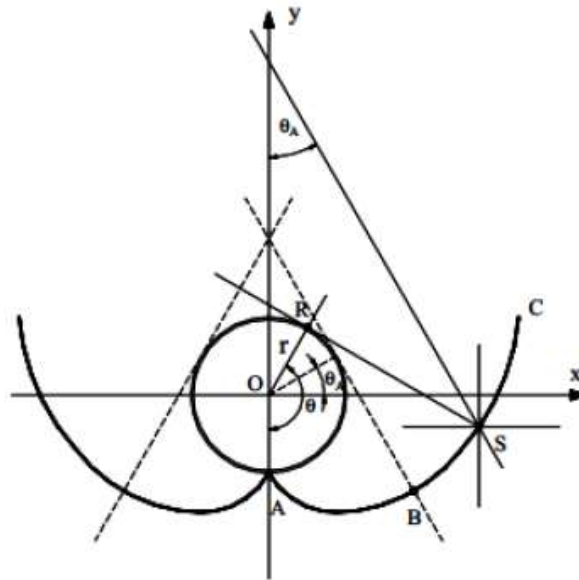
El factor de concentración (CCPC) de un captador CPC viene dado por:

$$C_{CPC} = \frac{1}{\sin\theta_a}$$

Los valores normales para el semi-ángulo de aceptación (θ_a), en el caso de aplicaciones fotoquímicas, van a estar entre 60 y 90 grados.

Este amplio ángulo de aceptación permite al receptor captar tanto la luz directa como una gran parte de la difusa, con la ventaja adicional de absorber errores tanto de la superficie reflectante como de alineamientos del tubo receptor, lo que resulta importante para conseguir un bajo costo del fotorreactor.

Figura A. 4. Figura D. 1. Obtención de la curva de un captador CPC.



Fuente: Julián Blanco Gálvez. Sixto Malato Rodríguez, José Peral, Benigno Sánchez y Ana Isabel Cardona. Diseño de reactores para fotocatalisis: evaluación comparativa de las distintas opciones. Cap 11. <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/17cap11.pdf>.

Un parámetro importante en este tipo de equipos son las dimensiones de estos, ya que en cualquier proceso fotocatalítico se debe garantizar que el máximo número posible de fotones útiles que llegan a dicho reactor sea utilizado por el mismo, evitando que los fotones sin interceptar una partícula objeto de absorción de radiación. La intensidad de iluminación afecta la relación entre la velocidad de reacción y concentración de catalizador (sensitizador). La dispersión y absorción de luz hace que la densidad del fotón disminuya casi exponencialmente a lo largo de su trayectoria dentro de la suspensión del catalizador por lo que, a mayor intensidad de luz, mayor puede ser, en principio, la concentración del catalizador. Cuando la concentración de catalizador es muy alta, un efecto “pantalla” produce excesiva opacidad en la solución, impidiendo a las partículas más lejanas ser iluminadas y reproduciendo el rendimiento del sistema. Cuando más baja es la concentración del catalizador, menos opaca es la suspensión. En un tubo con

diámetro ancho, solo se iluminará una capa exterior del reactor. Esto significa que un reactor con diámetro interior más amplio permite utilizar un catalizador con concentración más baja. Los diámetros demasiado pequeños no tienen sentido debido a la alta pérdida de presión y un diámetro muy grande implica un volumen oscuro considerable, reduciendo el rendimiento global del sistema. En los sistemas tipo CPC se maneja un flujo turbulento (Reynolds superior a 4000) lo cual le confiere una ventaja adicional puesto que permite garantizar que el catalizador siempre estará en suspensión y que no se sedimentará en ninguna parte del circuito.

La superficie reflectante tiene por objeto dirigir y reflejar la luz útil hacia el reactor para conseguir un máximo aprovechamiento de esta y evitar pérdidas innecesarias, debiendo estar compuesta por un material que sea altamente efectivo para la reflexión de la radiación ultravioleta. Los espejos tradicionales basados en plata tienen una elevada reflectividad (radiación reflejada/radiación incidente) en el visible, pero no así en el intervalo de longitudes de onda entre 300 y 400 nm, siendo la mejor opción en este caso la utilización de espejos a base de aluminio.

El colector parabólico compuesto con el que cuenta el centro de Investigación en Catálisis (Figura D.2 y D.3) se encuentra soportado por una estructura de aluminio desarrollada por Ecosystem – Environmental Services, S.A. (Barcelona, España). El colector solar está constituido por un CPC unitario (0.6 m^2) de cuatro tubos de borosilicato de 50 mm de diámetro, 1.8 mm de espesor y 1000 mm de largo con sus respectivos espejos de aluminio anodizado. Este fijo a una inclinación de 10° . Trabaja como reactor en flujo pistón (los 4 tubos están conectados en serie) un panel fotovoltaico produce la energía eléctrica necesaria, la cual es acumulada en un controlador. Una batería que proporciona energía a una bomba centrífuga DANGER DEN D8 con el fin de recircular el agua del tanque a los tubos. La intensidad de la radiación solar UV es medida por un radiómetro global (ACADUS

85-PLS) el cual provee datos de energía incidente (W/m^2) y energía acumulada (Wh/m^2) cuya longitud de onda se encuentra entre 300 y 400 nm.

Figura A. 5. *Vista frontal del Colector Parabólico Compuesto (CPC)*



Figura A. 6. *Vista posterior del Colector Parabólico Compuesto (CPC)*

