

**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE INVESTIGACIÓN**  
**PARA EL DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL,**  
**UNIDAD DURANGO.**

---

---

**ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE MATERIA**  
**ORGÁNICA PRESENTE EN AGUAS RESIDUALES**  
**MUNICIPALES MEDIANTE EL USO DE DIÓXIDO DE**  
**TITANIO (TiO<sub>2</sub>) COMO FOTOCATALIZADOR**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN**  
**CIENCIAS EN BIOTECNOLOGÍA**

**PRESENTA**

**M.C. JUAN CANDELARIO PANTOJA ESPINOZA**

**DIRECTORES: DR. JOSÉ BERNARDO PROAL NÁJERA**  
**DR. MANUEL GARCÍA ROIG**



*Victoria de Durango, Dgo., Julio de 2015*



# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

## SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

### ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de Durango, Dgo. siendo las 12:30 horas del día 09 del mes de Junio del 2015 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación del: CIIDIR-IPN Unidad Durango para examinar la tesis titulada:

**Estudio de la degradación de materia orgánica presente en aguas residuales municipales mediante el uso de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) como fotocatalizador**

Presentada por el alumno:

**PANTOJA**

**ESPINOZA**

**JUAN CANDELARIO**

Apellido paterno

Apellido materno

Nombre(s)

Con registro: 

A	1	2	0	0	7	0
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

**DOCTORADO EN CIENCIAS EN BIOTECNOLOGÍA**

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

### LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

  
Dr. José Bernardo Proal Nájera

  
Dr. Manuel García Roig

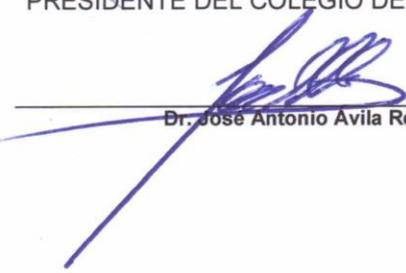
  
Dr. Guillermo Ismael Osorio Revilla

  
Dr. Ignacio Villanueva Fierro

  
Dr. J. Natividad Gurrola Reyes

  
Dr. Isaías Chaires Hernández

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

  
Dr. José Antonio Avila Reyes

  
CENTRO INTERDISCIPLINARIO  
DE INVESTIGACIÓN PARA EL  
DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL  
C.I.I.D.I.R.  
UNIDAD DURANGO  
I.P.N.



# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARIA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

## ACTA DE REGISTRO DE TEMA DE TESIS Y DESIGNACIÓN DE DIRECTORES DE TESIS

México, D.F. a 8 de Enero del 2013

El Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CIIDIR Durango en su sesión Ordinaria No. 10 celebrada el día 4 del mes de Diciembre conoció la solicitud presentada por el(la) alumno(a):

PANTOJA

ESPINOZA

JUAN CANDELARIO

Apellido paterno

Apellido materno

Nombre (s)

Con registro: 

A	1	2	0	0	7	0
---	---	---	---	---	---	---

Aspirante de: Doctorado en Ciencias en Biotecnología

1.- Se designa al aspirante el tema de tesis titulado:  
Estudio de la degradación de materia orgánica presente en aguas residuales municipales mediante el uso de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) como fotocatalizador

De manera general el tema abarcará los siguientes aspectos:

2.- Se designan como Directores de Tesis a los Profesores:  
Dr. José Bernardo Proal Nájera y Dr. Manuel García Roig

3.- El trabajo de investigación base para el desarrollo de la tesis será elaborado por el alumno en:  
CIIDIR-IPN Unidad Durango

que cuenta con los recursos e infraestructura necesarios.

4.- El interesado deberá asistir a los seminarios desarrollados en el área de adscripción del trabajo desde la fecha en que se suscribe la presente hasta la aceptación de la tesis por la Comisión Revisora correspondiente:

Directores de Tesis

\_\_\_\_\_  
Dr. José Bernardo Proal Nájera

Aspirante

\_\_\_\_\_  
Dr. Manuel García Roig

Presidente del Colegio

\_\_\_\_\_  
M. en C. Juan Candelario Pantoja Espinoza

\_\_\_\_\_  
Dr. José Antonio Avila Reyes



CENTRO INTERDISCIPLINARIO  
DE INVESTIGACIÓN PARA EL  
DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL  
C.I.I.D.I.R  
UNIDAD DURANGO  
I.P.N.



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

*CARTA CESIÓN DE DERECHOS*

En la Ciudad de México, D.F. el día **09** del mes de **Junio** del año **2015** el que suscribe **Juan Candelario Pantoja Espinoza** alumno del Programa de **Doctorado en Ciencias en Biotecnología**, con número de registro **A120070**, adscrito al **Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional Unidad Durango. CIIDIR-IPN Unidad Durango**, manifiesta que es el autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del **Dr. José Bernardo Proal Nájera** y del **Dr. Manuel García Roig** y cede los derechos del trabajo titulado **“Estudio de la degradación de materia orgánica presente en aguas residuales municipales mediante el uso de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) como fotocatalizador”**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o directores del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones **[juan.c.pantoja@hotmail.com](mailto:juan.c.pantoja@hotmail.com)**, **[joseproal@hotmail.com](mailto:joseproal@hotmail.com)** y **[mgr@usal.es](mailto:mgr@usal.es)**. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

---

JUAN CANDELARIO PANTOJA ESPINOZA



**EFICIENCIAS COMPARATIVAS DE INACTIVACIÓN DE BACTERIAS COLIFORMES EN EFLUENTES MUNICIPALES POR FOTÓLISIS (UV) Y POR FOTOCATÁLISIS (UV/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>). CASO: DEPURADORA DE AGUAS DE SALAMANCA, ESPAÑA**

**COMPARATIVE EFFICIENCIES OF COLIFORM BACTERIA INACTIVATION IN MUNICIPAL WASTEWATER BY PHOTOLYSIS (UV) AND PHOTOCATALYSIS (UV/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>). CASE: TREATMENT WASTEWATER PLANT OF SALAMANCA, SPAIN**

J.C. Pantoja-Espinoza<sup>1</sup>, J.B. Proal-Nájera<sup>1\*</sup>, M. García-Roig<sup>2</sup>, I. Cháirez-Hernández<sup>1</sup>, G.I. Osorio-Revilla<sup>3</sup>  
<sup>1</sup>Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional- Unidad Durango, IPN. Calle Sigma 119. Fracc. 20 Noviembre II, Durango, Dgo., México, 34220.  
<sup>2</sup>Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico del Agua, Universidad de Salamanca, España. Av. de Campo Charro s/n. Campus Unamuno. Facultad de Farmacia. 37080.  
<sup>3</sup>Depto. de Ing. Bioquímica, ENCB, IPN. Prol. de Carpio y Plan de Ayala s/n. Col. Sto. Tomás, D.F., México, 11340.  
Recibido 8 de Agosto 2014; Aceptado 13 de Enero de 2015

**Resumen**

Se inactivaron bacterias *Escherichia coli* y coliformes totales presentes en efluentes municipales tratados biológicamente mediante fotólisis (radiación UV-C), así como por fotocatalisis heterogénea (UV-C/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>), utilizando 50 L de muestra del efluente, recirculados en un caudal de 1000 L/h en un fotorreactor UV, durante 150 min de reacción y temperatura constante. En cada experimento se tomaron muestras a diferentes tiempos y se contaron las unidades formadoras de colonias, determinando la cinética de inactivación de las bacterias mediante la aplicación de un diseño factorial 2x2 con covariable y mediciones repetidas. Las constantes de velocidad de inactivación de bacterias coliformes obtenidas por ambos procesos, fotólisis y fotocatalisis, indican la eficiencia en tiempos cortos de la inactivación total de *E. coli* y de coliformes totales. El análisis de varianza muestra significancia ( $p < 0.05$ ) para el efecto del Proceso Avanzado de Oxidación, las bacterias y la covariable (unidades formadoras de colonias iniciales). La comparación de las constantes de velocidad de inactivación de bacterias en tiempos cortos de tratamiento, obtenida por la prueba t-Student, demostró que la fotólisis y la fotocatalisis heterogénea presentan diferencias significativas ( $p < 0.05$ ), permitiendo a ambas cumplir con la normatividad Española, referida para *E. coli*

*Palabras clave:* análisis ANOVA, constante de velocidad, fotocatalisis, TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, *E. coli*.

**Abstract**

Photolysis (UV-C radiation) and heterogeneous photocatalysis (UV-C/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>) were used to inactivate *E. coli* and total coliform bacteria in biologically treated municipal wastewater. A 50 L sample was used with a recirculation rate of 1000 L/h through a UV photo reactor for 150 min reaction time, at a constant temperature. Samples were taken at different time intervals from each experimental run, then the colony forming units were counted, and the inactivation kinetic reaction was determined in a 2x2 factorial design with co-variable and replicates. The inactivation rate constants for coliform bacteria obtained in both processes, photolysis and photocatalysis, showed total *E. coli* and total coliform bacteria inactivation in short reaction times. ANOVA ( $p < 0.05$ ) showed a significant effect for the Advanced Oxidation Process, bacteria and the co-variable (initial colony forming units). Comparison of the bacteria inactivation constant rates in short treatment times, obtained by t-Student test, demonstrated that photolysis and heterogeneous photocatalysis showed a significant difference ( $p < 0.05$ ), allowing both techniques to fulfill the Spanish regulations for *E. coli*.

*Keywords:* ANOVA analysis, rate constant, photocatalysis, TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, *E. coli*.

\*Autor para la correspondencia. E-mail: : joseproal@hotmail.com  
Tel. (52) 618-1341781, Fax (52) 618-8144540

# DEGRADACIÓN DE 2,5-DICLOROFENOL EN SOLUCIÓN ACUOSA POR FOTOCATÁLISIS SOLAR SOBRE TiO<sub>2</sub> OBTENIDO POR SOL-GEL A PARTIR DE TETRABUTÓXIDO DE TITANIO COMO PRECURSOR

## AQUEOUS 2,5-DICHLOROPHENOL SOLUTION DEGRADATION BY SOLAR PHOTOCATALYSIS ON TiO<sub>2</sub> OBTAINED BY SOL-GEL TITANIUM TETRABUTOXIDE AS A PRECURSOR

M.M. Morones-Esquivel<sup>1</sup>, J.C. Pantoja-Espinoza<sup>1</sup>, J.B. Proal-Nájera<sup>1\*</sup>, M.A. Escobedo-Bretado<sup>2</sup>, I. Cháirez-Hernández<sup>1</sup>, G.I. Osorio-Revilla<sup>3</sup>, J.L. Hernández-Mendoza<sup>4</sup>, J.N. Gurrola-Reyes<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional- Unidad Durango, IPN. Calle Sigma 119. Fracc. 20 Noviembre II, Durango, Dgo., México, 34220.

<sup>2</sup>Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Juárez del Estado de Durango. Av. Veterinaria s/n, Circuito Universitario, Durango, Dgo., México, 34120.

<sup>3</sup>Departamento de Ingeniería Bioquímica, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, IPN. Prolongación de Carpio y Plan de Ayala s/n. Col. Santo Tomás, D.F., México, 11340.

<sup>4</sup>Laboratorio de Biotecnología Experimental, Centro de Biotecnología Genómica, IPN. Boulevard del Maestro s/n. Col. Narciso Mendoza, Reynosa, Tamps., México, 88710.

### Resumen

La degradación de compuestos orgánicos no biodegradables presentes en aguas residuales, como los compuestos organoclorados, se ha convertido en un punto central de la fotocatalisis solar, debido a su alta eficiencia y a los aceptables costos de operación con respecto a distintos tratamientos convencionales. En este trabajo se estudió la degradación de 2,5-diclorofenol (2,5-DCF) en solución acuosa, con una concentración inicial de 81.5 mg/L, tanto por fotólisis como por fotocatalisis, empleando un reactor solar con placa plana de vidrio, impregnado con una película de TiO<sub>2</sub> sintetizado por el método sol-gel, utilizando tetrabutóxido de titanio (TBT) como precursor, llevando a cabo un análisis cristalográfico de la superficie por difracción de rayos X (DRX). Se recirculó la solución acuosa sobre la placa de vidrio impregnada con TiO<sub>2</sub> durante 60 min, bajo régimen laminar, con pendientes de 20° y 26° de la superficie de reacción y con flujos de 355 y 407 L/h, bajo distintas temperaturas y radiaciones horarias, tomando muestras cada 15 min de la solución acuosa para determinar la demanda química de oxígeno (DQO), así como la absorbancia de la misma, en el intervalo de longitudes de onda de 200 a 500 nm. El diseño experimental empleado fue un diseño factorial 2<sup>3</sup> con covariables para determinar el efecto sobre el % de degradación, teniendo dos variables de respuesta: DQO y la concentración de 2,5-DCF, determinada a 280 nm, utilizando 3 factores: dos ángulos de inclinación (20° y 26°), dos flujos (355 L/h y 407 L/h) y dos procesos (fotólisis y fotocatalisis), y fijando las covariables: radiación solar, temperatura, evaporación y concentración inicial de 2,5-DCF. Se realizó otro diseño factorial 2<sup>3</sup> con covariables y con mediciones repetidas para llevar a cabo el análisis de varianza de la cinética de reacción y se compararon las constantes cinéticas mediante el estadístico t-Student, mostrando diferencias significativas entre la fotólisis y la fotocatalisis, alcanzando porcentajes de degradación de 2,5-DCF superiores al 98%.

*Palabras clave: 2,5-diclorofenol, fotocatalisis solar heterogénea, TiO<sub>2</sub>, tetrabutóxido de titanio, método sol-gel.*

## **Abstract**

Solar photocatalysis degradation of non-biodegradable organic compounds present in waste water, such as organochloride compounds, has raised interest, due to its high efficiency and acceptable operation costs compared with conventional treatment processes. In this work, degradation of aqueous 2,5-dichlorophenol (2,5-DCP) solution with 81.5 mg/L initial concentration was performed by photolysis and solar photocatalysis, using a flat glass plate impregnated with TiO<sub>2</sub> on solar photo reactor. The TiO<sub>2</sub> film was prepared by the sol-gel method using titanium tetrabutoxide as a precursor. Crystallographic analysis of the TiO<sub>2</sub> film was performed using X-ray diffraction (XRD). The aqueous 2,5-DCP solution was recirculated over the glass plate impregnated with TiO<sub>2</sub> for 60 min at laminar flow rate. Different flat plate slope, solution flow rate, process temperature and horary radiations were used. Samples of the aqueous solution were taken every 15 min to determine the chemical oxygen demand (COD) and absorbance at 200 to 500 nm. A 2<sup>3</sup> factorial design with co-variables in all points was used, to determine the effect on degradation percentage, having as response variables the COD and the 2,5-DCP concentration determined at 280 nm. The factors were: slope angle (20° and 26°), flow rate (355 and 407 L/h) and two processes (photolysis and photocatalysis). The co-variables were: solar radiation, temperature, evaporation rate and 2,5-DCP initial concentration. Another factorial design 2<sup>3</sup> with co-variables and replication was used to determine the variance analysis of kinetic parameters. Reaction kinetic constants were compared using t-Student statistics and results showed significant difference between photolysis and photocatalysis, the degradation percentage of 2,5-DCP was higher than 98%.

*Key words: 2,5-dichlorophenol, solar heterogeneous photocatalysis, TiO<sub>2</sub>, titanium tetrabutoxide, sol-gel method.*

\* *Autor para la correspondencia. E-mail: joseproal@hotmail.com*

*Tel. (52) 618-1341781, Fax (52) 618-8144540*

**EFFECTO DEL pH y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> EN LA INACTIVACIÓN TOTAL DE COLIFORMES  
FECALES EN EFLUENTES MUNICIPALES POR FOTÓLISIS Y  
FOTOCATÁLISIS SOLAR CON TiO<sub>2</sub>. CASO: PLANTA DE TRATAMIENTO DE  
AGUAS “ORIENTE” DE DURANGO, MÉXICO**

**EFFECT OF pH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ON TOTAL FECAL COLIFORMS INACTIVATION IN  
MUNICIPAL EFFLUENTS BY PHOTOLYSIS AND SOLAR TiO<sub>2</sub>  
PHOTOCATALYSIS. CASE: “ORIENTE” WASTEWATER TREATMENT PLANT  
OF DURANGO, MÉXICO**

J.C. Pantoja-Espinoza<sup>1</sup>, J.B. Proal-Nájera<sup>1\*</sup>, I. Cháirez-Hernández<sup>1</sup>, G.I. Osorio-Revilla<sup>2</sup>,  
J.N. Gurrola-Reyes<sup>1</sup>, I. Villanueva-Fierro<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional- Unidad Durango, IPN. Calle Sigma 119. Fracc. 20 Noviembre II, Durango, Dgo., México, 34220.*

<sup>2</sup>*Departamento de Ingeniería Bioquímica, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, IPN. Prolongación de Carpio y Plan de Ayala s/n. Col. Santo Tomás, D.F., México, 11340.*

**Resumen**

Se inactivaron coliformes fecales en efluentes municipales (1 L) mediante fotólisis y fotocatalisis solar con TiO<sub>2</sub> (2 g/m<sup>2</sup>), utilizando un reactor de película fina en condiciones de flujo laminar (163 L/h y 20° de pendiente), utilizando un diseño factorial 2x4x4 con covariables. 3 Factores: proceso (fotólisis o fotocatalisis), pH (3.5, 4.5, 7.5 y 9.5) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0, 1, 5 y 10 mM), y covariables (temperatura ambiente, radiación solar, evaporación de muestra y NMP/100 mL de coliformes fecales iniciales). Las constantes cinéticas (0.2476 y 0.2864 min<sup>-1</sup>) bajo dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>= 5 mM con valores de pH= 4.5 y 9.5 respectivamente, muestran alta eficiencia en la inactivación de coliformes fecales mediante fotólisis y se observó nula reactivación de las bacterias (NMP/100 mL) después de 24 h, bajo dosis de 5 y 10 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para todas las magnitudes de pH utilizadas. El análisis de varianza mostró diferencias significativas (p<0.05) en la covariable radiación solar, en los factores pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y las interacciones entre los factores. Las superficies de respuesta indican altos niveles de inactivación de coliformes fecales por fotólisis conforme aumenta la dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sin influir el pH y por fotocatalisis conforme aumenta la dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y varía el pH.

*Palabras clave: fotólisis solar, fotocatalisis solar, TiO<sub>2</sub>, coliformes fecales, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.*

**Abstract**

The use of solar radiation in real municipal wastewater effluents treatment (RMWWE) is a shift of artificial ultraviolet light to renewable and sustainable solar source. Photocatalytic and photolytic disinfection of fecal coliforms in RMWWE was studied under solar radiation using TiO<sub>2</sub> (2 g/m<sup>2</sup>). Also, the effect of parameters, pH and hydrogen peroxide H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was investigated. The experimental work was done in a pilot solar photo reactor using

a glass flat plate with and without  $\text{TiO}_2$  impregnated by spraying. Samples of RMWWE (1 L) were recirculated over the glass flat plate for 60 min at flow rate (163 L/h) and  $20^\circ$  slope angle. Samples were taken at 0, 1, 5, 15, 30 and 60 min to determine the more probably number (MPN/100 mL) of fecal coliforms and the inactivation kinetic reaction was determined. At the end of the experiment, a sample was kept in the dark, it was important to verify if there was any bacterial regrowth during the subsequent dark period (24 h) after the solar treatment by monitoring the MPN/100 mL of fecal coliforms. A  $2 \times 4 \times 4$  factorial design with co-variables was used, having as response variable the MPN/100 mL of fecal coliforms after of 24 h (bacterial regrowth). The factors were: two processes (photolysis and photocatalysis), pH (3.5, 4.5, 7.5 and 9.5) and  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0, 1, 5 and 10 mM). The co-variables were: solar radiation, temperature, evaporation rate and MPN/100 mL of fecal coliforms initial concentration ( $t=0$ ). The inactivation rate constants obtained ( $0.2476$  and  $0.2864 \text{ min}^{-1}$ ) for fecal coliforms at  $\text{H}_2\text{O}_2=5 \text{ mM}$  in the process 4.5 and 9.5 of pH, respectively. ANOVA ( $p < 0.05$ ) showed a significant effect for the pH and  $\text{H}_2\text{O}_2$  factors, and their interactions; also the co-variable solar radiation. The response surface plots show high levels of inactivation of fecal coliforms by photolysis and photocatalysis; at alkaline and acids pH as well as with increase of  $\text{H}_2\text{O}_2$  doses. Also, photolysis at  $\text{pH}=7.5$  and  $\text{H}_2\text{O}_2=10 \text{ mM}$  allows to fulfill the Mexican regulations for fecal coliforms.

*Key words: solar photolysis, solar photocatalysis,  $\text{TiO}_2$ , fecal coliforms,  $\text{H}_2\text{O}_2$ .*

\* *Autor para la correspondencia. E-mail: joseproal@hotmail.com*

*Tel. (52) 618-1341781, Fax (52) 618-8144540*

LA PRESENTE INVESTIGACIÓN SE LLEVÓ A CABO EN EL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO DEL AGUA DE LA UNIVERSIDAD DE SALAMANCA, ESPAÑA; EN LA PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES SECTOR ORIENTE DE DURANGO, MÉXICO Y EN EL CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE INVESTIGACIÓN PARA EL DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, UNIDAD DURANGO, DERIVADA DE LOS PROYECTOS: “DEGRADACIÓN DE MATERIA ORGÁNICA PRESENTE EN MODELOS DE AGUA RESIDUAL SOBRE UN REACTOR FOTOCATALÍTICO DE CAMA DURA CON APROVECHAMIENTO DE LA ENERGÍA SOLAR”, CLAVE SIP 20130837; “PROPIEDADES SURFACTANTES DE LOS EXTRACTOS DE AGAVE LECHUGUILLA Y AGAVE TEQUILANA Y SU APLICACIÓN EN LA REMOCIÓN DE METALES PESADOS EN AGUA”, CON CLAVE SIP 20140859 Y “MÓDULO III: TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE LA PRODUCCIÓN DE TEQUILA MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA: FOTÓLISIS Y FOTOCATÁLISIS SOLAR”, CON CLAVE SIP 20150153 BAJO LA DIRECCIÓN DEL DR. JOSÉ BERNARDO PROAL NÁJERA Y EL DR. MANUEL GARCÍA ROIG, ASÍ COMO DE LOS ASESORES: DR. GUILLERMO ISMAEL OSORIO REVILLA, DR. ISAÍAS CHAIREZ HERNÁNDEZ, DR. J. NATIVIDAD GURROLA REYES Y EL DR. IGNACIO VILLANUEVA FIERRO.

---

## DEDICATORIA

- **A mi esposa *Elisa del Carmen* y a nuestros hijos: *Iker Matías, Elisa Zoe y Juan Daniel*, los amo con todo mi corazón.**
  
- **A mis padres: *Manuela y Jaime* por ser el pilar y ejemplo en mi vida.**
  
- **A mis hermanas y hermanos: *Imelda, Jaime, José Guadalupe, Sandra y María Esther*, que siempre me han brindado su apoyo.**
  
- **A mis sobrinas y sobrinos: *Sergio Luis, Hugo Eduardo, Brisa Pamela, Diana Cítlali, Jaime Sarihec, José Alejandro, David Eduardo, Víctor Jaciel, José Emmanuel, Erick David, Ángel Gael y Jessica Esmeralda*.**

Una dedicatoria especial para el Dr. José B. Proal Nájera, la Dra. Yolanda Herrera, el Dr. J. Natividad Gurrola Reyes y el Dr. Armando Cortés Ortiz. Gracias por su apoyo, que Dios los bendiga siempre.

---

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Instituto Politécnico Nacional (IPN) por el apoyo financiero mediante la beca BEIFI.

Al CONACyT por la beca nacional y mixta durante los estudios del Doctorado en Ciencias en Biotecnología del IPN.

A la Coordinación de Cooperación Académica (CCA-IPN) por el apoyo otorgado para la realización de la estancia de investigación en el CIDTA de la Universidad de Salamanca, España.

A mi director de tesis, el Dr. José B. Proal Nájera quien además de su guía y consejos académicos, comparte sus experiencias de vida ayudando a mejorar a quienes lo rodeamos, gracias Dr. por su invaluable apoyo antes del ingreso y durante el doctorado; así como por los planes por venir después del doctorado.

A mi codirector de tesis, el Dr. Manuel García Roig y a mis asesores: el Dr. Guillermo I. Osorio Revilla, el Dr. J. Natividad Gurrola Reyes y al Dr. Ignacio Villanueva Fierro. También al Dr. Isaías Chairez Hernández por sus asesorías en estadística.

Al Ing. Gamaliel Andrade, Jefe de Laboratorio de la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales (PTAR) ubicada en la parte Oriente de la Cd. de Durango, México. Gracias "Inge" por tu confianza, por compartirme tus experiencias y por tu apoyo.

Al Dr. Miguel Ángel Escobedo Bretado de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Juárez del Estado de Durango por su asesoría y las facilidades de trabajo en el laboratorio de catálisis.

Al Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) de Chihuahua por los análisis de difracción de rayos X y de microscopía electrónica de barrido.

---

Al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico del Agua (CIDTA) de la Universidad de Salamanca, España por las facilidades durante la estancia de investigación.

A las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR's) de Salamanca y Monleras en España.

Al personal que labora en el CIDTA, al Dr. Manuel García Roig, L.Q. Juan Carlos García Prieto, Dra. Teresa Manzano, L.Q. Patricia Pérez, L.Q. Agustina Hierro, Juan Cachaza y especialmente a los Técnicos Héctor Casado Redero, Clara Velazco Iñigo y Diego Rapado Calvo por su valioso apoyo en el desarrollo de la parte experimental desde la toma de muestras de aguas en las EDAR, en el manejo del equipo de fotocátalisis ultravioleta, hasta los análisis microbiológicos.

A mis compañeros y amigos quienes fuimos tesisistas del Dr. Proal; concluimos nuestro trabajo experimental y la tesis pero su amistad continua, gracias: Dr. Félix Alonso Alcázar, M.C. Luis Alberto González Burciaga, M.C. Miriam Mirelle Morones Esquivel, Ing. Felipe Silerio Vázquez y M.C. Rafael Irigoyen.

---

# ÍNDICE

<b>SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS .....</b>	<b>VIII</b>
<b>FIGURAS .....</b>	<b>XII</b>
<b>CUADROS .....</b>	<b>XV</b>
<b>RESUMEN .....</b>	<b>XVII</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>XVIII</b>
<b>I. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>II. ANTECEDENTES .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1 AGUA.....</b>	<b>3</b>
2.1.1 Distribución a nivel mundial.....	3
2.1.2 Población y aguas residuales.....	3
2.1.3 Caracterización de aguas residuales y su normatividad.....	4
<b>2.2 MICROORGANISMOS EN AGUAS RESIDUALES MUNICIPALES (ARM) .....</b>	<b>5</b>
2.2.1 <i>Escherichia coli</i> ( <i>E. coli</i> ) .....	7
2.2.2 Coliformes totales.....	7
2.2.3 Coliformes fecales .....	8
2.2.4 Enumeración de bacterias coliformes .....	8
2.2.4.1 En placa .....	8
2.2.4.1.1 Placas Petrifilm 3M .....	8
2.2.4.2 En tubos .....	9
<b>2.3 TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES MUNICIPALES (ARM) .....</b>	<b>9</b>
2.3.1 Tratamiento primario o físico.....	9
2.3.2 Tratamiento secundario o biológico .....	10
2.3.3 Tratamiento terciario o químico.....	10

---

---

2.3.3.1	Cloración .....	10
2.3.3.1.1	Desventajas de la cloración .....	11
<b>2.4</b>	<b>SUBPRODUCTOS DE DESINFECCIÓN POR CLORACIÓN.....</b>	<b>11</b>
2.4.1	Trihalometanos (THM's).....	11
2.4.2	Ácidos haloacéticos (AHA's) .....	12
2.4.3	Clorofenoles .....	12
2.4.4	Técnicas analíticas .....	13
2.4.4.1	Cromatografía .....	13
2.4.4.2	Espectrometría UV-Visible .....	13
2.4.4.3	Demanda química de oxígeno (DQO) .....	14
<b>2.5</b>	<b>RADIACIÓN SOLAR EN LA DEGRADACIÓN DE MATERIA ORGÁNICA.....</b>	<b>14</b>
2.5.1	Energía radiante y espectro electromagnético.....	14
2.5.2	Radiación solar en la superficie de la Tierra .....	15
2.5.3	Desinfección solar (SODIS) .....	17
2.5.4	Reactores solares.....	17
2.5.5	Inactivación de microorganismos con radiación UV artificial .....	18
<b>2.6</b>	<b>PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN (PAO's).....</b>	<b>18</b>
2.6.1	Ozono (O <sub>3</sub> ).....	19
2.6.1.1	Con peróxido de hidrógeno (O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) .....	19
2.6.1.2	En medio alcalino (O <sub>3</sub> /OH <sup>-</sup> ) .....	19
2.6.2	Reacciones Fenton.....	19
2.6.2.1	Con peróxido de hidrógeno (Fe/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) .....	19
2.6.2.2	Foto-Fenton (Fe/UV) .....	20
2.6.3	Radiación con peróxido de hidrógeno (UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> o solar/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) .....	20
<b>2.7</b>	<b>FOTOCATÁLISIS .....</b>	<b>21</b>
2.7.1	Dióxido de titanio (TiO <sub>2</sub> ) .....	21
2.7.1.1	Fases del TiO <sub>2</sub> .....	22
2.7.2	Fundamento .....	22
2.7.2.1	Apertura de banda de semiconductores .....	24
2.7.3	Síntesis del TiO <sub>2</sub> .....	25
2.7.3.1	Método sulfato.....	25
2.7.3.2	Método con cloro.....	26
2.7.3.3	Método Sol-Gel .....	26
2.7.3.4	Morfología del TiO <sub>2</sub> con Microscopio Electrónico de Barrido .....	26
2.7.3.5	Estructura del TiO <sub>2</sub> por Difracción de Rayos X.....	27

---

---

2.7.4	Fotocatálisis heterogénea .....	28
2.7.4.1	Parámetros que influyen en el proceso fotocatalítico .....	29
2.7.4.1.1	Efecto de la adsorción .....	29
2.7.4.1.2	pH.....	29
2.7.4.1.3	Catalizador .....	29
2.7.4.1.4	Longitud de onda de la radiación.....	30
2.7.4.1.5	Aditivos .....	30
2.7.4.1.6	Concentración inicial del contaminante y modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood .....	30
2.7.4.1.7	Temperatura y energía de activación .....	32
2.7.4.2	Herramientas estadísticas.....	32
<b>2.8</b>	<b>ESTADO DEL ARTE .....</b>	<b>33</b>
2.8.1	Estado del arte en la inactivación de bacterias coliformes por fotólisis y fotocatálisis con TiO <sub>2</sub> .....	33
2.8.2	Estado del arte en la degradación de clorofenoles por fotólisis y fotocatalisis con TiO <sub>2</sub> .....	35
<b>III.</b>	<b>JUSTIFICACIÓN .....</b>	<b>37</b>
<b>IV.</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>39</b>
4.1	OBJETIVO GENERAL.....	39
4.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	39
<b>V.</b>	<b>MATERIALES Y MÉTODOS .....</b>	<b>40</b>
5.1	ÁREA DE ESTUDIO .....	40
5.1.1	Estación Depuradora de Aguas de Salamanca, España .....	40
5.1.2	Planta de Tratamiento de Aguas Residuales de Durango, México .....	41
5.1.2.1	Degradación de fenol y 2,5-Diclorofenol en modelos acuosos.....	42
5.2	FOTORREACTORES .....	43
5.2.1	Fotorreactor UV con fotocatalizador UBE .....	43
5.2.2	Fotorreactor solar .....	44
5.2.2.1	Fotorreactor con placa plana de vidrio de 1/10 m <sup>2</sup> (0.30mx0.33m).....	44
5.2.2.2	Fotorreactor con placa plana de vidrio 1/100 m <sup>2</sup> (0.125mx0.08m).....	45

---

---

5.2.2.3	Fotorreactor con placa plana de vidrio de 1 m <sup>2</sup> (1.25mx0.8m) .....	46
<b>5.3</b>	<b>DESCRIPCIÓN DE LOS EXPERIMENTOS .....</b>	<b>47</b>
5.3.1	Inactivación de <i>E. coli</i> y coliformes totales .....	47
5.3.2	Inactivación de coliformes fecales .....	47
5.3.3	Actividad fotocatalítica en placas de vidrio con TiO <sub>2</sub> .....	49
5.3.3.1	Síntesis de TiO <sub>2</sub> por el método sol-gel .....	49
5.3.3.2	Caracterización del TiO <sub>2</sub> .....	49
5.3.3.3	Experimentación para las actividades fotocatalíticas .....	50
5.3.4	Degradación de un compuesto organoclorado .....	50
5.3.4.1	Degradación de 2,5-Diclorofenol .....	50
<b>5.4</b>	<b>ANÁLISIS EN EL LABORATORIO .....</b>	<b>51</b>
5.4.1	Análisis microbiológicos .....	51
5.4.1.1	Unidades Formadoras de colonias (UFC) de <i>E. coli</i> y coliformes totales .....	51
5.4.1.2	Número más probable (NMP) de coliformes fecales .....	51
5.4.2	Análisis químicos .....	52
5.4.2.1	Determinación de mg/L de fenol .....	52
5.4.2.2	Demanda Química de Oxígeno (DQO) .....	52
<b>5.5</b>	<b>ANÁLISIS DE DATOS .....</b>	<b>53</b>
5.5.1	Análisis cinético .....	53
5.5.1.1	Inactivación de bacterias coliformes .....	53
5.5.1.2	Degradación de 2,5-Diclorofenol .....	54
5.5.2	Análisis estadístico .....	54
5.5.2.1	Diseño factorial 2x2 con covariable y mediciones repetidas .....	54
5.5.2.2	Diseño factorial 2x4x4 con covariables .....	55
5.5.2.3	Diseño factorial 2 <sup>3</sup> con covariables y mediciones repetidas .....	55
5.5.2.4	Comparación de constantes de velocidad .....	56
<b>VI.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>58</b>
<b>6.1</b>	<b>INACTIVACIÓN DE BACTERIAS COLIFORMES .....</b>	<b>58</b>
6.1.1	Inactivación de <i>E. coli</i> y coliformes totales .....	58
6.1.1.1	Recuento de <i>E. coli</i> en experimentos con EMTB de la EDAR de Salamanca, España en ausencia de radiación UV .....	58

---

6.1.1.2	Inactivación de bacterias <i>E. coli</i> y coliformes totales por fotólisis (UV-C) y por fotocátalisis (UV-C/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> ) en experimentos con EMTB de las EDAR de Salamanca y Monleras, España.....	59
6.1.2	Inactivación de bacterias coliformes en EMTB de la PTAR "Oriente" de Durango, México .....	65
6.1.2.1	Niveles de radiación en la Ciudad de Durango, México durante los experimentos.....	65
6.1.2.2	Fotólisis solar en fotorreactor de 1/10 m <sup>2</sup> .....	66
6.1.2.3	Fotocátalisis solar (Solar/TiO <sub>2</sub> ) en fotorreactor de 1/10 m <sup>2</sup> .....	68
6.1.2.4	Fotólisis con peróxido de hidrógeno (Solar/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) en fotorreactor de 1/10 m <sup>2</sup> .....	71
6.1.2.5	Fotocátalisis con peróxido de hidrógeno (Solar/TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) en fotorreactor de 1/10 m <sup>2</sup> .....	73
6.1.2.6	Experimentos control en la oscuridad en fotorreactor con placa plana de vidrio de 1/10 m <sup>2</sup> .....	76
6.1.2.7	Análisis de reactivación de coliformes fecales.....	76
<b>6.2</b>	<b>ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DEL TiO<sub>2</sub> .....</b>	<b>78</b>
6.2.1	Análisis microestructural del fotocatalizador .....	78
6.2.2	Degradación de fenol en modelos acuosos para actividades fotocatalíticas de TiO <sub>2</sub> en placa de vidrio de 1/100 m <sup>2</sup> sobre un fotorreactor solar .....	81
6.2.2.1	Niveles de radiación solar durante las pruebas de actividades fotocatalíticas en el fotorreactor solar de 1/100 m <sup>2</sup> .....	81
6.2.2.2	Pruebas experimentales para actividad fotocatalítica .....	82
<b>6.3</b>	<b>DEGRADACIÓN DE 2,5-DICLOROFENOL EN SOLUCIÓN ACUOSA EN UN FOTORREACTOR DE PLACA PLANA DE VIDRIO DE 1 m<sup>2</sup> .....</b>	<b>83</b>
6.3.1	Niveles de radiación solar en la Ciudad de Durango, México .....	83
6.3.2	Degradación de 2,5-DCF en solución acuosa .....	84
6.3.2.1	Fotólisis solar en un fotorreactor de placa plana de vidrio de 1 m <sup>2</sup> .....	84
6.3.2.2	Fotocátalisis solar en un fotorreactor de placa plana de vidrio de 1 m <sup>2</sup> .....	86
<b>6.4</b>	<b>ANÁLISIS CINÉTICO .....</b>	<b>88</b>
6.4.1	Cinética de inactivación de bacterias <i>E. coli</i> y coliformes totales en EMTB de la EDAR de Salamanca, España mediante fotólisis (UV-C) y fotocátalisis (UV-C/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> ).....	88

6.4.2	Cinética de inactivación de coliformes fecales en EMTB de la PTAR “Oriente” de Durango, México mediante fotólisis y fotocátalisis solar con $\text{TiO}_2$ sobre vidrio ( $1/10 \text{ m}^2$ ) en un fotorreactor solar.....	94
6.4.3	Cinética de degradación de 2,5-diclorofenol en solución acuosa mediante fotólisis y fotocátalisis solar (con $\text{TiO}_2$ ) en un fotorreactor solar de $1 \text{ m}^2$ .....	95
<b>6.5</b>	<b>ANÁLISIS ESTADÍSTICO .....</b>	<b>97</b>
6.5.1	Análisis de varianza en la inactivación de <i>E. coli</i> y coliformes totales en EMTB de la EDAR de Salamanca, España mediante fotólisis (UV-C) y fotocátalisis (UV-C/ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ).....	97
6.5.1.1	Comparación de constantes $k_{\text{FT}}$ y $k_{\text{FC}}$ mediante la prueba t-Student, obtenidas en la inactivación de <i>E. coli</i> y coliformes totales en EMTB de la EDAR de Salamanca, España mediante fotólisis (UV-C) y fotocátalisis (UV-C/ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ).....	100
6.5.2	Análisis de varianza para la inactivación de coliformes fecales en EMTB de la PTAR “Oriente” de Durango, México en un fotorreactor solar.....	101
6.5.2.1	Superficie de respuesta para la inactivación de coliformes fecales en EMTB de la PTAR “Oriente” de Durango, México con un fotorreactor solar.....	102
6.5.3	Análisis de varianza en la degradación de 2,5-Diclorofenol mediante fotólisis y fotocátalisis solar (con $\text{TiO}_2$ ) en un fotorreactor solar de $1 \text{ m}^2$ .....	104
6.5.3.1	Diseño factorial $2^3$ con covariables.....	104
6.5.3.2	Diseño factorial $2^3$ con covariables y con mediciones repetidas.....	106
6.5.3.3	Comparación de constantes de degradación ( $k_f$ y $k_{\text{op}}$ ) de 2,5-Diclorofenol mediante la prueba t-Student.....	107
<b>VII.</b>	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>109</b>
<b>VIII.</b>	<b>RECOMENDACIONES.....</b>	<b>112</b>
<b>IX.</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>113</b>
<b>X.</b>	<b>ANEXOS.....</b>	<b>130</b>
10.1	<b>CÁLCULO DEL NÚMERO DE REYNOLDS EN LA OPERACIÓN DE LOS REACTORES SOLARES .....</b>	<b>130</b>
10.1.1	Reactor solar con placa plana de $1/10 \text{ m}^2$ .....	130

10.1.2	Reactor solar con placa plana de 1/100 m <sup>2</sup> .....	131
10.1.3	Reactor solar con placa plana de 1 m <sup>2</sup> .....	131
<b>10.2</b>	<b>ALGORITMO PARA EL ANOVA EN LA INACTIVACIÓN DE <i>E. coli</i> Y COLIFORMES TOTALES.....</b>	<b>132</b>
<b>10.3</b>	<b>ALGORITMO PARA EL ANOVA EN LA INACTIVACIÓN DE COLIFORMES FECALIS.....</b>	<b>133</b>
<b>10.4</b>	<b>ALGORITMO PARA EL ANOVA EN LA DEGRADACIÓN DE 2,5-DICLOROFENOL .....</b>	<b>135</b>
10.4.1	Diseño factorial 2 <sup>3</sup> con covariables y mediciones repetidas .....	135
10.4.2	Diseño factorial 2 <sup>3</sup> con covariables .....	136
<b>10.5</b>	<b>CURVA DE CALIBRACIÓN PARA CUANTIFICACIÓN DE FENOL.....</b>	<b>137</b>

## SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

1,4-DCB	1,4-diclorobenceno
2,5-DCF	2,5-diclorofenol
4-CF	4-clorofenol
$\alpha$	Nivel de significancia $\alpha=0.05$
AAC	Ácidos haloacéticos
ABRV	Agar-lactosa-bilis-rojo violeta
$A_i$	Factor con niveles fotólisis y fotocátalisis solar
ANOVA	Análisis de varianza
ARM	Aguas residuales municipales
ATSDR	Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades
$\beta$	Covariable radiación solar
$B$	Factor bacterias, niveles <i>E. coli</i> y coliformes totales
$B_j$	Factor pH en el diseño experimental
$\gamma$	Covariable temperatura
$c$	Velocidad de la luz ( $3 \times 10^8$ m/s)
$C$	Concentración inicial de sustrato
$C_0$	Concentración inicial del contaminante
CF	Con fotocatalizador ( $TiO_2/SiO_2$ ) Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico del Agua
CIDTA	
$C_k$	Factor dosis de $H_2O_2$
CL	Con lámpara UV
CONAGUA	Comisión Nacional del Agua
CM	Cuadrados medios en el ANOVA
CPC	Colector parabólico compuesto
CT	Coliformes totales
$C_t$	Concentración de contaminante al tiempo t
CV	Coefficiente de variación
DAEC	<i>E. coli</i> enteroadherente difusa
DBAA	Ácido dibromoacético
DBO	Demanda bioquímica de oxígeno
DCAA	Ácido dicloroacético
DQO	Demanda química de oxígeno
DRX	Difracción de Rayos "X"
$\varepsilon$	Error en los diseños experimentales
$E$	Energía a cierta longitud de onda $\lambda$ ,
$E_a$	Energía de activación
EAEC	<i>E. coli</i> enteroagregativa

---

$e_{bc}^- - h_{bv}^+$	Par electrón-hueco
EDAR	Estación depuradora de aguas residuales
$E_g$	Apertura de banda o banda prohibida
EHEC	<i>E. coli</i> enterohemorrágica
EIEC	<i>E. coli</i> enteroinvasiva
EMTB	Efluentes municipales tratados biológicamente
ENH	Electrodo Normal de hidrógeno
EPEC	<i>E. coli</i> enteropatógena
ETEC	<i>E. coli</i> enterotoxigénica
eV	Electrón-Voltio
FEBIOTEC	Biotecnología para cuidar el medio ambiente
$f$	Factor de frecuencia
F	Estadístico F de Fisher
FC	Fotocatálisis
FT	Fotólisis
g	gramos
$\eta$	Covariable evaporación
g.l.	Grados de libertad
$\theta$	Covariable concentración inicial
$h$	Constante de Planck ( $6.63 \times 10^{-34}$ J*s)
h	horas
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de hidrógeno
HPLC	Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución
IPT	Isopropóxido de titanio
$k$	Constante de velocidad de reacción
$K_{Ads}$	Constante aparente de adsorción en el equilibrio
kcal	kilocalorías
$k_f$	Constante de velocidad fotolítica
$k_{FC}$	Constante de reacción fotocatalítica para coliformes
$k_{FT}$	Constante de reacción fotolítica para coliformes
$k_{op}$	Constante operacional fotocatalítica
kWh	kilowatt-hora
$\lambda$	Longitud de onda en nanómetros
L	Litro
L-H	Langmuir-Hinshelwood
Log	Unidades logarítmicas
$\mu$	media general del modelo
m	metro
MAGRAMA	Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente
MBAA	Ácido monobromoacético

---

---

MCAA	Ácido monocloroacético
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
mg	miligramos
mg/L	miligramos por litro
min	minutos
mL	mililitros
mM	milimolar
$n$	Orden de reacción
nm	nanómetros
NMC	Nivel máximo de contaminante
NMP	Número más probable
NMX	Norma Mexicana
NOM	Norma Oficial Mexicana
OH <sup>•</sup>	Radical hidroxilo
$P$	Factor PAO, niveles fotólisis y fotocátalisis
$p < 0.05$	Diferencia significativa
PAOs	Procesos avanzados de oxidación
ppb	partes por billón
ppm	partes por millón
PTAR	Planta de tratamiento de aguas residuales
PTC	Colector de canal parabólico
R	Constante universal de los gases
$R^2$	Coefficiente de determinación
RD	Real decreto
$\sigma_1^2$ y $\sigma_2^2$	Varianzas para el estadístico t-Student
SC	Suma de cuadrados en el ANOVA
SEMARNAT	Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales
SF	Sin fotocatalizador (TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> )
SL	Sin lámpara UV
SODIS	Desinfección solar
SRNyMA	Secretaría de Recursos Naturales y Medio Ambiente
SST	Sólidos suspendidos totales
$\tau$	Vida media
$t$	tiempo
TBAA	ácido tribromoacético
TBT	Tetrabutóxido de titanio
TCAA	Ácido tricloroacético
$\Theta$	Cobertura superficial
THM	Trihalometanos
$t_s$	Estadístico t-Student
TSA	Tratamientos solares de agua

---

UBE	Fotocatalizador de patente ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ )
UE	Unión Europea
UFC	Unidades formadoras de colonias
UNESCO	Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura
UNFPA	Fondo de Población de las Naciones Unidas
USEPA	Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (United States Environmental Protection Agency)
USGS	United States Geological Survey
UV	Radiación ultravioleta
UV-A	Radiación UV de onda larga (320-400 nm)
UV-C	Radiación UV de onda corta (100-280 nm)
$\nu$	Frecuencia en $\text{s}^{-1}$ ( $c/\lambda$ )
VRB	Bilis rojo violeta
$\text{W/m}^2$	Watts por metro cuadrado
WWAP	World Water Assessment Programme
$y$	Variable de respuesta

## FIGURAS

Figura 1. Distribución del agua a nivel mundial en millones de kilómetros cúbicos. -----	3
Figura 2. Espectro electromagnético. -----	15
Figura 3. Espectro de radiación solar que incide en la superficie terrestre -----	16
Figura 4. Estructura cristalográfica del $\text{TiO}_2$ . En sus fases rutilo (izquierda) y anatasa (derecha).-----	22
Figura 5. Formación del par electrón-hueco sobre el $\text{TiO}_2$ . -----	23
Figura 6. Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y valencia de algunos semiconductores.-----	25
Figura 7. Difractograma de $\text{TiO}_2$ presentando las fases anatasa y rutilo. -----	28
Figura 8. EDAR de Salamanca, España.-----	40
Figura 9. EDAR de Monleras, España. De izquierda a derecha: Tanque Imhoff, humedal de flujo subsuperficial vertical, humedal de macrófitos en flotación y humedal artificial. -----	41
Figura 10. Vista aérea de la PTAR sector Oriente de Durango, México. Cribado (-), Lagunas de oxidación (-) y cloración (-).-----	42
Figura 11. Esquema del fotorreactor UV con sección troncocónica, conteniendo la fibra fotocatalítica comercial UBE ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ), instalado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico del Agua (CIDTA), de la Universidad de Salamanca, España.-----	43
Figura 12. Fotorreactor solar de placa plana empleado para la inactivación de coliformes fecales.-----	44
Figura 13. Fotorreactor solar de placa plana (0.125mx0.08m), para la actividad fotocatalítica de $\text{TiO}_2$ .-----	46
Figura 14. Fotorreactor solar de placa plana (1.25mx0.8m), para la degradación de 2,5-Diclorofenol.-----	46
Figura 15. Placas Petrifilm 3M con crecimiento de bacterias <i>E. coli</i> y CT para experimentos con filtro de 50 micras y conos ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ), en ausencia de radiación UV, con diluciones $10^0$ y $10^{-1}$ . a) Tiempo 0 (bacterias iniciales), b) 5, c) 10 y d) 15 minutos. -----	58
Figura 16. Placas Petrifilm 3M con crecimiento de bacterias <i>E. coli</i> y coliformes totales en EMTB de la EDAR de Salamanca, España para experimentos con filtro de 50 micras y conos ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ), en presencia de radiación UV-C, a los tiempos, 0 (bacterias iniciales), 1, 3, 5, 10 y 15 minutos. -----	60

Figura 17. Niveles de radiación solar en la Ciudad de Durango, México en diferentes días del periodo Febrero-Agosto de 2014.-----	65
Figura 18. Inactivación de bacterias coliformes fecales por fotólisis (solar) bajo el efecto del pH: a) 3.5, 4.0, 4.5, 5.0 y b) 7.5, 9.0, 9.5, 10.0, 10.5 en EM de la PTAR de Durango, México. -----	67
Figura 19. Inactivación de bacterias coliformes fecales por fotocátalisis (solar/TiO <sub>2</sub> ) bajo el efecto del pH: a) 3.5, 4.0, 4.5, 5.0 y b) 7.5, 9.0, 9.5, 10.0, 10.5 en EM de la PTAR “Oriente” de Durango, México.-----	69
Figura 20. Inactivación de bacterias coliformes fecales por fotólisis con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (solar/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ): a) 1 mM, b) 5 mM y c) 10 mM bajo el efecto del pH (3.5, 4.5, 7.5 y 9.5) en EMTB de la PTAR “Oriente” de Durango, México. -----	72
Figura 21. Inactivación de bacterias coliformes fecales por fotocátalisis con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (solar/TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ): a) 1 mM, b) 5 mM y c) 10 mM bajo el efecto del pH (3.5, 4.5, 7.5 y 9.5) en EMTB de la PTAR “Oriente” de Durango, México.-----	74
Figura 22. Difractogramas de TiO <sub>2</sub> comercial J.T. Baker e impregnado sobre vidrio. a) Sin tratamiento térmico y b) Con tratamiento térmico a 500°C. Las líneas en rojo corresponden al patrón de TiO <sub>2</sub> -anatasa y las oscuras al patrón TiO <sub>2</sub> -rutilo. -----	78
Figura 23. Difractogramas de TiO <sub>2</sub> sintetizado a partir de IPT como precursor e impregnado sobre vidrio. a) Sin tratamiento térmico y b) Con tratamiento térmico a 500°C. Las líneas en rojo corresponden al patrón de TiO <sub>2</sub> -anatasa y las oscuras al patrón TiO <sub>2</sub> -rutilo.-----	79
Figura 24. Difractogramas de TiO <sub>2</sub> sintetizado a partir de TBT como precursor e impregnado sobre vidrio. a) Sin tratamiento térmico y b) Con tratamiento térmico a 500°C. Las líneas en rojo corresponden al patrón de TiO <sub>2</sub> -anatasa y las oscuras al patrón TiO <sub>2</sub> -rutilo.-----	80
Figura 25. Micrografía de TiO <sub>2</sub> /vidrio, a partir de TBT como precursor, sin tratamiento térmico, obtenida por microscopía electrónica de barrido (10 kV x5000). -----	81
Figura 26. Niveles de radiación solar en la Ciudad de Durango, México en diferentes días del periodo Octubre de 2012. -----	82
Figura 27. Niveles de radiación solar en la Ciudad de Durango, México en diferentes días del periodo Agosto-October de 2013. -----	84
Figura 28. Degradación de 2,5-DCF en solución acuosa durante 60min de reacción, a distintos ángulos (°) y flujos (L/h) y C <sub>0</sub> de 2,5-DCF=covariable. a) Fotólisis	

- alta intensidad de radiación solar, b) fotólisis baja intensidad de radiación solar.----- 85
- Figura 29. Degradación de 2,5-DCF en solución acuosa durante 60min de reacción, mediante fotocátalisis a distintos ángulos (°) y flujos (L/h) y  $C_0$  de 2,5-DCF=covariable. a) alta intensidad de radiación solar, b) baja intensidad de radiación solar. ----- 86
- Figura 30. Cinética de inactivación de bacterias: a) E. coli y b) CT en EMTB de la EDAR de Salamanca, España, por fotólisis (UV-C) y por fotocátalisis (UV-C/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>).----- 89
- Figura 31. Cinética de inactivación de bacterias: a) E. coli y b) CT en EMTB de la EDAR de Salamanca, España, por fotólisis (UV-C) y por fotocátalisis (UV-C/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>) para experimentos de repetición.----- 90
- Figura 32. Cinética de inactivación de bacterias a) E. coli y b) CT en EMTB de la EDAR de Monleras, España, por fotólisis y fotocátalisis. ----- 91
- Figura 33. Superficie de repuesta para la inactivación de coliformes fecales en EMTB de la PTAR “Oriente” de Durango, México por a) fotólisis y b) fotocátalisis. -----103

## CUADROS

Cuadro 1. Microorganismos que pueden estar presentes en ARM's. ....	6
Cuadro 2. Algunos PAO's no fotoquímicos y fotoquímicos. ....	18
Cuadro 3. Trabajos sobre la inactivación de bacterias coliformes mediante fotólisis y fotocátalisis con $TiO_2$ . ....	34
Cuadro 4. Investigaciones para la degradación de clorofenoles en modelos acuosos. ....	35
Cuadro 5. Recuento de bacterias <i>Escherichia coli</i> en experimentos realizados en ausencia de luz (UV-C) en EMTB de la EDAR de Salamanca, España. ....	59
Cuadro 6. Recuento de bacterias <i>Escherichia coli</i> y coliformes totales en experimentos en EMTB de la EDAR de Salamanca, España, para fotólisis (UV-C) y para fotocátalisis (UV-C/ $TiO_2/SiO_2$ ). ....	61
Cuadro 7. Recuento de <i>E. coli</i> y coliformes totales con presencia de luz UV en EMTB de la EDAR de Monleras, España. ....	62
Cuadro 8. Experimento control en la oscuridad de coliformes fecales en EMTB de la PTAR "Oriente" de Durango, México. ....	76
Cuadro 9. Análisis de reactivación de coliformes fecales en EMTB de la PTAR de Durango, México. ....	77
Cuadro 10. Actividad fotocatalítica de $TiO_2$ (J.T. Baker y sintetizado por sol-gel) impregnado en placas de vidrio de 0.125x0.08 m, en términos del porcentaje de degradación de fenol. ....	82
Cuadro 11. Eficiencias de degradación (%) de 2,5-DCF en solución acuosa por fotólisis y por fotocátalisis solar ( $TiO_2$ /vidrio, a partir de TBT como precursor), en condiciones de alta y baja intensidad de radiación solar. ....	88
Cuadro 12. Constantes de velocidad y vida media de los experimentos para la inactivación de <i>E. coli</i> y coliformes totales en EMTB de las EDAR de Salamanca y Monleras, España. ....	94
Cuadro 13. Constantes cinéticas de degradación de 2,5-DCF en solución acuosa por fotólisis y por fotocátalisis solar ( $TiO_2$ /vidrio, a partir de TBT como precursor), comparadas mediante el estadístico t-Student, en términos de la variable de respuesta DQO. ....	96
Cuadro 14. Análisis de varianza (ANOVA) de las mediciones repetidas de <i>Escherichia coli</i> y Coliformes Totales a diferentes tiempos de reacción. ....	98
Cuadro 15. Análisis de varianza (ANOVA) general para el diseño factorial 2x2 con covariable y mediciones repetidas. ....	99

Cuadro 16. Comparación de las constantes cinéticas de inactivación de bacterias coliformes por tipo de proceso, mediante la prueba t-Student. a) Para experimentos iniciales, b) Para repetición de experimentos y c) Para constantes promedio. ....	100
Cuadro 17. Comparación de las constantes cinéticas de inactivación de bacterias en EMTB de la EDAR de Monleras, España. ....	101
Cuadro 18. Análisis de varianza (ANOVA) para el diseño factorial 2x4x4 con covariables. ....	102
Cuadro 19. Análisis de varianza para el porcentaje (%) de degradación de 2,5-DCF en solución acuosa por fotólisis y por fotocátalisis solar, realizado mediante un diseño factorial 2 <sup>3</sup> con covariables.....	105
Cuadro 20. Análisis de varianza para la degradación de 2,5-DCF en solución acuosa con el tiempo, por fotólisis y por fotocátalisis solar, realizado mediante un diseño factorial 2 <sup>3</sup> con covariables y con mediciones repetidas.....	107
Cuadro 21. Constantes cinéticas de degradación de 2,5-DCF en solución acuosa por fotólisis y por fotocátalisis solar (TiO <sub>2</sub> /vidrio, a partir de TBT como precursor), comparadas mediante el estadístico t-Student, en términos de la variable de respuesta DQO. ....	108

## RESUMEN

Este trabajo de investigación consistió en el estudio de la fotocatalisis con  $\text{TiO}_2$  para la degradación de materia orgánica en aguas residuales municipales después del tratamiento secundario o biológico. Se estudiaron procesos de fotólisis y fotocatalisis en un fotorreactor equipado con lámpara ultravioleta y fotocatalizador de patente japonesa (UBE industries,  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ) para la inactivación de bacterias indicadoras de contaminación fecal, *Escherichia coli* y coliformes totales en efluentes municipales tratados biológicamente en las depuradoras de aguas residuales de Salamanca y Monleras, España. También se analizaron los procesos de fotólisis y fotocatalisis en un reactor solar de cama dura, bajo el efecto del pH y  $\text{H}_2\text{O}_2$ , para la inactivación de bacterias coliformes fecales en efluentes del proceso secundario de la planta de tratamiento de aguas residuales "Oriente" de Durango, México. Se estudiaron las actividades fotocatalíticas del  $\text{TiO}_2$  sintetizado por el método sol-gel y tetrabutóxido de titanio como precursor mediante la degradación de fenol en modelos acuosos. Por último, se degradó un compuesto organoclorado, el 2,5-diclorofenol, en un reactor solar de cama dura, bajo el efecto de velocidades de flujo (355 y 407 L/h) y ángulos de inclinación ( $20^\circ$  y  $26^\circ$ ). La concentración inicial de bacterias *E. coli*, coliformes totales y la radiación solar fueron las covariables que mostraron diferencias significativas, así como los factores pH y  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Los procesos de fotólisis UV y solar/ $\text{H}_2\text{O}_2$  fueron más eficientes que la fotocatalisis en la inactivación de *E. coli* ( $k'_{FT} = 0.4408 \text{ min}^{-1}$ ) y coliformes totales ( $k'_{FT} = 0.4364 \text{ min}^{-1}$ ); así como por fotólisis (solar/ $\text{H}_2\text{O}_2 = 5 \text{ mM}$  a  $\text{pH} = 4.5$ ) para coliformes fecales ( $k'_{FT} = 0.2864 \text{ min}^{-1}$ ), mostrando tiempos de inactivación total: 10, 15 y 30 minutos, respectivamente. El  $\text{TiO}_2$  sintetizado con tetrabutóxido de titanio presentó mayor actividad fotocatalítica que el  $\text{TiO}_2$  comercial en la degradación de fenol. La fotocatalisis solar con  $\text{TiO}_2$  resultó más eficiente en la degradación de 2,5-diclorofenol, alcanzando porcentajes de degradación superior al 98%. Los procesos de fotólisis y fotocatalisis (solar o UV) con  $\text{TiO}_2$  pueden emplearse en las plantas tratadoras de aguas residuales municipales como proceso alternativo a la cloración.

Palabras clave: Fotocatalisis, aguas residuales, coliformes, radiación solar

---

## ABSTRACT

This research involved the study of TiO<sub>2</sub> photocatalysis for organic matter degradation in municipal wastewater after secondary or biological treatment. Photolysis (UV-C radiation) and photocatalysis (Japanese Patent UBE Industries UV-C/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>) were used to inactivate *Escherichia coli* and total coliform bacteria in biologically treated municipal wastewater of Salamanca and Monleras, Spain plants. Also photolysis (solar) and photocatalysis (solar/TiO<sub>2</sub>) process using a flat glass plate impregnated with TiO<sub>2</sub> on solar photo reactor, under the effect of pH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to inactivation of fecal coliform bacteria in biologically treated municipal wastewater of a Durango, Mexico plant were checked. TiO<sub>2</sub> film was prepared by the sol-gel method using titanium tetrabutoxide as a precursor to study photocatalytic activities on the phenol degradation. Finally, degradation of aqueous 2,5-dichlorophenol solution was performed by photolysis and solar photocatalysis, using a flat glass plate impregnated with TiO<sub>2</sub> on solar photo reactor under the effect of slope angle (20° and 26°) and flow rate (355 and 407 L/h). The initial concentration of bacteria (*E. coli* and total coliforms) and solar radiation co-variables, as well as, the pH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> factors showed significant differences. UV-C photolysis and solar/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> were more efficient than photocatalysis processes in the inactivation of *E. coli* ( $k'_{FT} = 0.4408 \text{ min}^{-1}$ ) and total coliforms ( $k'_{FT} = 0.4364 \text{ min}^{-1}$ ); as well as, photolysis (solar/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 5 mM at pH = 4.5) for fecal coliforms ( $k'_{FT} = 0.2864 \text{ min}^{-1}$ ), showing inactivation times: 10, 15 and 30 minutes respectively. TiO<sub>2</sub> synthesized with titanium tetrabutoxide showed higher photocatalytic activity than the commercial TiO<sub>2</sub> in phenol degradation. TiO<sub>2</sub> photocatalysis (solar) process was more efficient, reaching degradation percentage of 2,5-DCP higher than 98%. Both photolysis (solar or UV-C) and TiO<sub>2</sub> photocatalysis may be used in municipal wastewater treatment plants, as an alternative to chlorination processes.

Keywords: photocatalysis, wastewater, coliforms, solar radiation

## I. INTRODUCCIÓN

El agua es esencial para la vida de los organismos y también lo es para la mayoría de las actividades antropogénicas. La disponibilidad del agua para uso y consumo humano está disminuyendo constantemente debido en gran parte a la creciente demanda de este recurso, que ocasiona de igual manera el aumento del volumen de aguas residuales. Las aguas residuales pueden ser industriales o municipales, las de origen municipal se generan en centros urbanos o rurales y son descargadas a sistemas de alcantarillado para su depuración en las diferentes plantas de tratamiento.

En México, aproximadamente la mitad del agua residual municipal no recibe tratamiento, lo que ocasiona la contaminación de los cuerpos receptores. Además, el agua residual municipal que es tratada tiene alta posibilidad de estar contaminada por compuestos químicos organoclorados, compuestos que se forman al reaccionar la materia orgánica presente durante la cloración en el proceso terciario, la cual se emplea como técnica de desinfección para cumplir con la normatividad.

Existen procesos alternos a la cloración, por ejemplo la ozonación o el uso de lámparas germicidas que emiten radiación a 254 nm, teniendo la desventaja que son más costosos. Desde hace más de un siglo se descubrió el efecto germicida de la radiación solar en la inactivación de algunos microorganismos, de hecho, años después surgió la técnica SODIS (desinfección solar por sus siglas en inglés), que recientemente ha sido reconocida por la Organización Mundial de la Salud. La técnica SODIS consiste en colocar agua para su desinfección en botellas de plástico o vidrio para luego exponerlas al sol, logrando la inactivación de microorganismos en tiempos de tratamiento entre 6 y 48 horas, siendo el tiempo de tratamiento la principal desventaja.

Los procesos avanzados de oxidación implican la formación de radicales hidroxilo, especies altamente reactivas capaces de inactivar microorganismos y de llevar a cabo la degradación de compuestos orgánicos. La fotocatalisis constituye uno de

---

estos procesos donde la generación de radicales hidroxilo se lleva a cabo mediante reacciones de oxidación y reducción al activar un semiconductor como el  $\text{TiO}_2$ , ya sea con radiación ultravioleta o solar.

La energía solar es un recurso renovable disponible sin implicaciones económicas. En ese sentido, el estado de Durango ocupa un lugar privilegiado en México y en el planeta ( $24^\circ$  latitud Norte), donde los niveles de radiación solar promedio anual que se pueden alcanzar son de  $5.72 \text{ KWh/m}^2$  día. Este índice de radiación es superior a los que se presentan en otras regiones; por ejemplo en la Unión Europea, al sur de España se localiza la Plataforma Solar de Almería ( $37^\circ$  latitud Norte) donde la radiación solar promedio anual asciende a los  $4.98 \text{ KWh/m}^2$  día.

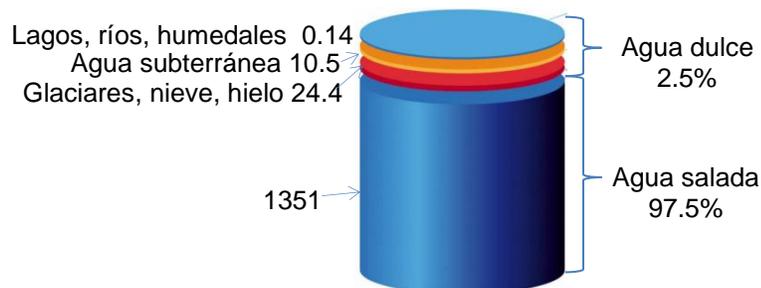
Dada la problemática presentada en torno al agua, en este trabajo se estudia la inactivación de bacterias *Escherichia coli* y coliformes totales en aguas residuales municipales por fotólisis y fotocátalisis con radiación ultravioleta. También con fines del potencial aprovechamiento de la radiación solar, se plantea la inactivación de bacterias coliformes fecales en aguas residuales municipales mediante procesos de fotólisis y fotocátalisis solar, bajo la influencia de parámetros como el pH y un agente oxidante como el peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Por último, se estudia la fotólisis y fotocátalisis solar para la degradación de un compuesto organoclorado en solución acuosa, el 2,5-diclorofenol.

## II. ANTECEDENTES

### 2.1 AGUA

#### 2.1.1 Distribución a nivel mundial

Alrededor del 71% de la superficie del planeta Tierra está cubierta por agua, la cantidad promedio es de aproximadamente 1386 millones de km<sup>3</sup>, de los cuales el 97.5% es agua salada y sólo el 2.5% es agua dulce (USGS, 2014). Como se muestra en la Figura 1, casi el 70% del agua dulce no está disponible para consumo humano, debido a que ésta se encuentra en forma de glaciares, nieve y hielo.



Fuente: CONAGUA, 2013a

Figura 1. Distribución del agua a nivel mundial en millones de kilómetros cúbicos.

Del agua que técnicamente es utilizable, sólo una pequeña porción se encuentra en lagos, ríos y como parte de la humedad del suelo y depósitos subterráneos relativamente poco profundos, cuya renovación es producto de la infiltración. Mucha de esta agua teóricamente utilizable se encuentra lejos de las zonas pobladas, lo cual dificulta o vuelve imposible su utilización efectiva (CONAGUA, 2013a).

#### 2.1.2 Población y aguas residuales

La población mundial está creciendo a un ritmo de 80 millones de personas al año, lo que implica una demanda de agua dulce de aproximadamente 64 mil millones de metros cúbicos anuales (UNESCO, 2009). Según el Fondo de Población de las Naciones Unidas (UNFPA, 2011) en ese año la población mundial alcanzó los 7000 millones de personas y dentro de 13 años habrá otros 1000 millones de personas agregadas a la población. Se estima que el 90% de los 3 mil millones de personas

que se espera se añadan a la población mundial de aquí al 2050 estará localizada en países en desarrollo, muchas de ellas en regiones donde la población actual no tiene un acceso sostenible al agua potable ni a un saneamiento adecuado (UNESCO, 2009).

El agua es contaminada cuando se ven alteradas sus características químicas, físicas, biológicas o su composición, por lo que pierde su potabilidad para consumo diario o para su utilización en actividades domésticas, industriales o agrícolas (Rodríguez *et al.*, 2006; Castañeda y Flores, 2013). Los recursos de agua dulce se están reduciendo por la contaminación, aproximadamente 2 millones de toneladas de desechos son arrojados diariamente en aguas receptoras, incluyendo residuos industriales y químicos, vertidos humanos y desechos agrícolas (fertilizantes y pesticidas). Aunque los datos confiables sobre la extensión y gravedad de la contaminación son incompletos, se estima que la producción global de aguas residuales es de aproximadamente 1500 km<sup>3</sup>. Asumiendo que un litro de aguas residuales contamina 8 litros de agua dulce, la carga mundial de contaminación puede ascender a 12000 km<sup>3</sup> (UNESCO-WWAP, 2003).

### **2.1.3 Caracterización de aguas residuales y su normatividad**

Las descargas de aguas residuales se clasifican en municipales e industriales, las primeras corresponden a las que son manejadas en los sistemas de alcantarillado municipales urbanos y rurales, en tanto que las segundas son aquellas descargadas directamente a los cuerpos receptores de propiedad nacional, como es el caso de la industria autoabastecida (CONAGUA, 2013b).

La composición de las aguas residuales es muy variable, pues depende de muchos factores (Osorio-Robles *et al.*, 2010) siendo algunos la naturaleza de la población (Mujeriego, 1990) o las normas que establecen los requisitos que deben reunir las aguas residuales antes de ser descargadas a sistemas de alcantarillado o en los cuerpos receptores. Según Henze *et al.* (2002), los contaminantes presentes en las aguas residuales de origen doméstico o municipal (ARM) pueden ser microorganismos (patógenos, bacterias, virus) causantes de enfermedades gastrointestinales; materia orgánica (detergentes, pesticidas, grasas y aceites,

---

colorantes y fenoles) que por su efecto tóxico causan bioacumulación en la cadena alimenticia; al igual que los metales (mercurio, plomo, cadmio, cromo, cobre y níquel); así como los nutrientes (nitrógeno, fósforo y amonio) causantes de la eutrofización.

La materia orgánica se mide en términos de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO<sub>5</sub>) y la demanda química de oxígeno (DQO), siendo estos parámetros así como los de origen microbiológico, los establecidos en las normas oficiales mexicanas (NOM's). Estas normas son la NOM-001-ECOL-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales (SEMARNAT, 1996a); la NOM-002-ECOL-1996, que contiene los límites permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal (SEMARNAT, 1996b) y la NOM-003-ECOL-1997 (SEMARNAT, 1997), que establece los límites de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público. En países de la Unión Europea como España, la normativa aplicable es la directiva Europea 91/271/CEE (MAGRAMA, 1991), que establece los requisitos para los vertidos procedentes de instalaciones de depuración de aguas residuales urbanas mediante tratamiento secundario. Así como el real decreto RD-1620/2007, que establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas (MAGRAMA, 2007).

## **2.2 MICROORGANISMOS EN AGUAS RESIDUALES MUNICIPALES (ARM)**

El ARM contiene microorganismos de muchas clases, algunos de ellos muy perjudiciales para la salud por ser causantes de enfermedades. Los tipos de microorganismos más abundantes en el agua residual son bacterias, protozoarios y virus (USEPA, 1999). Las bacterias son microorganismos unicelulares que se multiplican por división celular, es decir, dividiéndose en dos partes. Los protozoarios son microorganismos unicelulares, que se consideran la base del reino animal, sin

---

embargo pueden resultar útiles en el tratamiento del agua residual, ya que se alimentan de bacterias y contribuyen así al tratamiento del efluente. Los virus son la forma de vida más simple que se conoce, dependen de otros seres vivos, a los que infectan y utilizan para su reproducción. En el Cuadro 1 se muestran los posibles microorganismos presentes en ARM's así como el daño o enfermedad que pueden causar.

Cuadro 1. Microorganismos que pueden estar presentes en ARM's.

Fuente: USEPA, 1999

Microorganismo	Enfermedad causante
<b>Bacterias</b>	
<i>Escherichia coli</i>	Gastroenteritis
<i>Leptospira</i>	Leptospirosis
<i>Salmonella thypi</i>	Fiebre tifoidea
<i>Salmonella</i>	Salmonelosis
<i>Shigella</i>	Shigelosis
<i>Vibrio cholerae</i>	cólera
<b>Protozoarios</b>	
<i>Balantidium coli</i>	Balantidiasis
<i>Cryptosporidium parvum</i>	Cryptosporidiosis
<i>Entamoeba histolytica</i>	Amebiasis
<i>Giardia lamblia</i>	Giardiasis
<b>Helmintos</b>	
<i>Ascaris lumbricoides</i>	Ascariasis
<i>T. solium</i>	Taeniasis
<i>Trichuris trichiura</i>	Trichuriasis
<b>Virus</b>	
<i>Enterovirus</i>	Gastroenteritis
<i>Hepatitis A</i>	Hepatitis
<i>Agente de Norwalk</i>	Gastroenteritis
<i>Rotavirus</i>	Gastroenteritis

Para la evaluación de la calidad del agua residual tratada se utilizan principalmente los indicadores de contaminación fecal, siendo la bacteria *Escherichia coli* el indicador aceptado en la normatividad española, cuyos límites máximos permisibles se mencionan en el RD-1620/2007 (MAGRAMA, 2007); en el caso de México, el indicador de contaminación fecal son las bacterias coliformes fecales, donde los límites máximos permisibles de acuerdo a su uso posterior se mencionan en la NOM-

003-ECOL-1997 (SEMARNAT, 1997). A continuación (secciones 2.2.1 a 2.2.3) se describen las características de las bacterias *E. coli* así como de los coliformes fecales y totales.

### **2.2.1 *Escherichia coli* (*E. coli*)**

La bacteria *E. coli* es un bacilo corto Gram negativo que se encuentra clasificado dentro de la familia *Enterobacteriaceae* (bacterias entéricas) y es comensal en el intestino delgado de humanos y animales (García y Iannacone, 2014). Existen algunas cepas de *E. coli* patógenas que provocan enfermedades diarreicas. Estas se clasifican con base en las características que presentan sus factores de virulencia únicos, cada grupo provoca enfermedad mediante un mecanismo diferente. Este grupo de bacterias se encuentra constituido por las siguientes cepas: *E. coli* enterotoxigénica (ETEC), *E. coli* enteropatógena (EPEC), *E. coli* enterohemorrágica (EHEC), *E. coli* enteroinvasiva (EIEC), *E. coli* enteroagregativa (EAEC) y *E. coli* enteroadherente difusa (DAEC). Existen otras cepas que no han sido perfectamente caracterizadas; de las cepas anteriores, las 4 primeras están implicadas en intoxicaciones causadas por el consumo de agua y alimentos contaminados (Camacho *et al.*, 2009).

### **2.2.2 Coliformes totales**

El total de bacterias coliformes o coliformes totales, incluye una amplia variedad de bacilos aerobios y anaerobios facultativos, Gram negativos y no esporulados capaces de proliferar en presencia de concentraciones relativamente altas de sales biliares fermentando la lactosa y produciendo ácido o aldehído en 24 h a 35–37 °C. Los coliformes totales producen, para fermentar la lactosa, la enzima  $\beta$ -galactosidasa. Tradicionalmente, se consideraba que las bacterias coliformes pertenecían a los géneros *Escherichia*, *Citrobacter*, *Klebsiella* y *Enterobacter*, pero el grupo es más heterogéneo e incluye otros géneros como *Serratia* y *Hafnia*. El grupo de los coliformes totales se conforma de especies fecales y ambientales (Ashbolt *et al.*, 2001).

### 2.2.3 Coliformes fecales

El grupo de coliformes fecales también conocido como termotolerantes, está constituido por bacterias Gram-negativas capaces de fermentar la lactosa con producción de gas a las 48 h de incubación a  $44.5\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ . Este grupo no incluye una especie determinada, sin embargo la más prominente es *E. coli* (Camacho *et al.*, 2009)

### 2.2.4 Enumeración de bacterias coliformes

La demostración y la cuenta de microorganismos coliformes, puede realizarse mediante el empleo de medios de cultivo, líquidos o sólidos con características selectivas o diferenciales.

#### 2.2.4.1 En placa

Para la cuenta en placa se usa el agar-lactosa-bilis-rojo violeta (ABRV). Los coliformes resisten la presencia de bilis en el medio de cultivo; cuando se desarrollan en ABRV, el ácido producido por la fermentación de la lactosa, ocasiona el vire del indicador rojo neutro y la precipitación de las sales biliares por lo que las colonias son color rojo oscuro y generalmente están rodeadas de un halo de sales biliares precipitadas, de color rojo claro o rosa (Christen *et al.*, 1993).

##### 2.2.4.1.1 Placas Petrifilm 3M

Las Placas Petrifilm<sup>™</sup> para el Recuento de *E.coli*/Coliformes (Placa Petrifilm EC) contienen nutrientes de Bilis Rojo Violeta (VRB), un agente gelificante soluble en agua fría, un indicador de actividad de la glucuronidasa y un indicador que facilita la enumeración de las colonias. La mayoría de las *E. coli* (cerca del 97%) produce beta-glucuronidasa, la que a su vez produce una precipitación azul asociada con la colonia. La película superior atrapa el gas producido por *E. coli* y coliformes fermentadores de lactosa. Cerca del 95% de las *E. coli* producen gas, representado por colonias entre azules y rojo-azules asociadas con el gas atrapado en la Placa Petrifilm EC, dentro del diámetro aproximado de una colonia (Petrifilm, 2006)

#### 2.2.4.2 En tubos

Cuando se realiza la determinación de bacterias coliformes en medio líquido, se analiza y obtiene el número más probable (NMP) por cada 100 mL. La norma mexicana NMX-AA-042-1987 (Secretaría de Economía, 1987) describe el procedimiento para la determinación del NMP/100 mL de coliformes totales, fecales y *E. coli*.

### 2.3 TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES MUNICIPALES (ARM)

Tras la Revolución Industrial, las civilizaciones han cambiado considerablemente su economía y organización social. El tratamiento de aguas residuales se inició en Inglaterra a finales del siglo XIX y principios del XX para controlar los brotes infecciosos en las ciudades (FEBIOTEC, 2013). La selección de procesos de tratamiento de aguas residuales o la serie de procesos de tratamiento dependen de un cierto número de factores, entre los que se incluyen: las características del agua residual (DBO, materia en suspensión, pH, productos tóxicos) y la calidad del efluente así como los límites más estrictos por la normatividad (Jiménez-Beltrán *et al.*, 2003). Los diversos procesos de tratamiento son utilizados para reducir principalmente los sólidos en suspensión, los compuestos orgánicos biodegradables, los microorganismos patógenos así como los niveles de nutrientes como nitratos y fosfatos.

#### 2.3.1 Tratamiento primario o físico

El tratamiento primario está diseñado para eliminar del influente municipal los sólidos suspendidos mediante sedimentación por gravedad, así como la materia flotante mediante trampas como mallas o cribas (Ramalho, 1996). Aunque este tratamiento también es conocido como mecánico o físico, la mayoría de las veces se utilizan productos químicos para acelerar el proceso de sedimentación. Con los tratamientos primarios o físicos se logra reducir de los influentes de ARM entre un 35% de la DBO<sub>5</sub> y entre 65% de los sólidos en suspensión.

### 2.3.2 Tratamiento secundario o biológico

El tratamiento secundario consta de la eliminación de materia orgánica disuelta mediante la acción de microorganismos que consumen la materia orgánica como alimento, convirtiéndolo en agua, dióxido de carbono y energía para su propio crecimiento. Aproximadamente el 85% de los sólidos en suspensión y la DBO determinada a los 5 días a 20 °C (DBO<sub>5</sub>) pueden reducirse durante el tratamiento biológico. Algunos procesos secundarios son el sistema de lodos activados, lagunas de aireación, los filtros percoladores y los humedales (Metcalf y Eddy, 1994).

### 2.3.3 Tratamiento terciario o químico

La finalidad de los tratamientos terciarios es eliminar la carga orgánica y las sustancias no biodegradables que no han sido oxidadas en el proceso secundario. Algunas de estos son los nutrientes fósforo y nitrógeno en el que se emplean los procesos de coagulación-floculación (Ordoñez y Diaz, 2011). Dependiendo de los contaminantes que se deseen remover, los procesos más comunes son la ultrafiltración, la ósmosis inversa, la adsorción y las resinas de intercambio iónico (Leal-Ascencio, 2005; Metcalf y Eddy, 1994; Ramalho, 1996).

#### 2.3.3.1 Cloración

En el caso particular de las ARM el proceso utilizado como desinfectante es la cloración, ya que destruye microorganismos mediante la oxidación celular. El cloro puede ser suministrado de varias formas, siendo las más comunes el gas cloro (dióxido de cloro) y soluciones de hipoclorito (hipoclorito de sodio) (Marcó, 2015).

En todos los casos las características son muy similares, ya que la disolución de cloro en agua forma el ion hipoclorito de acuerdo con las reacciones (1) y (2):



Cloro + Agua  $\leftrightarrow$  Ácido clorhídrico + Ácido hipocloroso



Ácido hipocloroso  $\rightleftharpoons$  Ion hidrógeno + Ion hipoclorito

La cloración es una tecnología perfectamente establecida dada su larga aplicación como desinfectante ya que ha sido segura contra un amplio espectro de microorganismos patógenos, además de que ofrece mayor relación beneficio-costo comparado con otros procesos (Chritsman, 2015).

#### 2.3.3.1.1 Desventajas de la cloración

Aunque el proceso de cloración tiene muchas ventajas, su uso como desinfectante ocasiona las siguientes desventajas (USEPA, 1999):

- Todas las formas de cloración son altamente corrosivas y tóxicas, en consecuencia su transporte, almacenamiento y manejo requieren de regulaciones de seguridad.
- El cloro residual es tóxico para la vida acuática aún en bajas concentraciones.
- Algunas especies parasitarias como *Cryptosporidium parvum*, *Entamoeba histolytica* y *Giardia lamblia* presentan resistencia a bajas dosis de cloro.

El cloro reacciona fácilmente con compuestos orgánicos presentes en aguas residuales formando compuestos altamente dañinos conocidos como subproductos de desinfección (Rook, 1974; Mills, 1988).

## 2.4 SUBPRODUCTOS DE DESINFECCIÓN POR CLORACIÓN

Desde 1920 se ha utilizado la cloración para inactivación de microorganismos patógenos en aguas residuales tratadas. Sin embargo, esta tecnología se vio limitada en 1975 cuando fueron descubiertos los subproductos de desinfección (Lorch, 1987). Algunos subproductos de desinfección se describen en las secciones 2.4.1 a 2.4.3.

### 2.4.1 Trihalometanos (THM's)

Los THM's son compuestos derivados del metano donde tres de los cuatro átomos de hidrógeno del metano se reemplazan por átomos de halógenos ( $\text{CH}_3\text{X}$ ), normalmente cloro, bromo o incluso, una combinación de los dos. Los cuatro THM's son generalmente el triclorometano (cloroformo,  $\text{CHCl}_3$ ), bromodiclorometano ( $\text{CHBrCl}_2$ ), clorodibromometano ( $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ) y tribromometano ( $\text{CHBr}_3$ ) (Rodríguez *et*

---

*al.*, 2007). Estos compuestos organoclorados son volátiles y tóxicos. La exposición a THM's en mamíferos causa efectos tóxicos en el hígado, el riñón y en los sistemas nervioso y reproductivo. Estudios en animales han mostrado que el cloroformo en altas dosis es cancerígeno y que otros THM's son mutagénicos. Aunque los estudios epidemiológicos asocian a los THM's con un riesgo de cáncer de vejiga urinaria (Sánchez-Zafra, 2008), estos subproductos de cloración también han sido asociados a cáncer colorrectal (Hernández-Sánchez *et al.*, 2011).

#### **2.4.2 Ácidos haloacéticos (AHA's)**

Los AHA's son compuestos orgánicos que contienen un átomo de cloro o bromo en su estructura y se conocen nueve compuestos con estas características: el ácido monocloroacético (MCAA), ácido dicloroacético (DCAA), ácido tricloroacético (TCAA), ácido monobromoacético (MBAA), ácido dibromoacético (DBAA), ácido tribromoacético (TBAA), ácido bromocloroacético, ácido diclorobromoacético y el ácido dibromocloroacético (Campo y Estévez, 2003). Debido a la alta toxicidad y carcinogenicidad de algunos AHA's (Campo y Estévez, 2003; Tao *et al.*, 1998), en 1994, la United States Environmental Protection Agency (USEPA) propuso que la norma para subproductos de desinfección se desarrollara en dos etapas, la primera consistió en la norma de productos secundarios de desinfección (DDBP I). Esta norma contempla un nivel máximo de contaminante (NMC) de 60 µg/L para la suma de cinco AHA's: MCAA, DCAA, TCAA, MBAA y DBAA (USEPA, 1993). La norma DDBP II contempla una reducción del NMC a 30 µg/L (Campo y Estévez, 2003).

#### **2.4.3 Clorofenoles**

Las aguas residuales industriales no son la única fuente de contaminación con clorofenoles (Leyva y Crispin, 1998). Las ARM contienen clorofenoles procedentes de insecticidas, fungicidas, antisépticos y desinfectantes en el hogar (Nilsson *et al.*, 1978); además, la desinfección de aguas mediante la cloración puede originar la formación de clorofenoles (Breslow, 1967). Los clorofenoles son compuestos químicos orgánicos en los cuales uno o más átomos de hidrógeno son reemplazados por átomos de cloro. Existen cinco tipos básicos de clorofenoles (mono, di, tri, tetra y pentaclorofenoles), siendo un total de diecinueve compuestos diferentes (Gil-Pavas

---

*et al.*, 2003). Respecto a su toxicidad, estudios demuestran que ratones, los cuales recibieron agua contaminada con dosis de pentaclorofenol sufrieron efectos adversos en el hígado (Sai-Kato *et al.*, 1995; Umemura *et al.*, 1996; Umemura *et al.*, 1999). También, la Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades de los Estados Unidos de América (ATSDR, 1999) reportaron que los animales que comieron o bebieron clorofenoles no aumentaron mucho de peso en comparación con los animales que consumieron alimentos y agua que no contenían estas sustancias químicas.

#### **2.4.4 Técnicas analíticas**

##### *2.4.4.1 Cromatografía*

La concentración de THM's así como de AHA's es determinada por cromatografía de gases y un detector de captura electrónica usando los métodos 551 (USEPA, 1990) y 552 (USEPA, 1995), respectivamente, de la Agencia de Protección Ambiental Norteamericana (USEPA, por sus siglas en inglés).

La cromatografía en fase gaseosa posibilita el análisis de fenoles y clorofenoles, el método utilizado es el 8041A (USEPA, 2007), sin embargo requiere de etapas previas de limpieza y enriquecimiento de la muestra, lo cual implica un gasto ambiental elevado. La cuantificación de clorofenol, 2,4-diclorofenol, 2,4,6-triclorofenol y pentaclorofenol pueden determinarse mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) con detector UV-Visible (Díaz-Bautista *et al.*, 2007).

##### *2.4.4.2 Espectrometría UV-Visible*

El seguimiento de la degradación de compuestos fenólicos clorados también se puede realizar utilizando las técnicas de espectrometría UV-Visible. Alonso-Calderón *et al.* (2008), estudiaron la transformación de fenol y 2-clorofenol en sus polímeros correspondientes, realizando su espectro de absorción de 250 a 800 nm y obteniendo la máxima absorbancia a 270 nm, similar a Suaterna-Ortíz *et al.* (2012), en la degradación de 4-clorofenol, quienes encontraron la máxima absorbancia a 280 nm, coincidiendo con otros autores en la determinación de constantes de disociación

de monoclorofenoles (Uchida y Okuwaki, 2003) y en la determinación de espectros UV del fenol y aminas aromáticas (Łabudzińska y Gorczyńska, 1995).

#### 2.4.4.3 Demanda química de oxígeno (DQO)

De acuerdo a la norma mexicana NMX-AA-030/2-SCFI-2011 (Secretaría de Economía, 2011), la DQO se considera como una medida aproximada de la demanda teórica de oxígeno, es decir; la cantidad de oxígeno consumido para la oxidación total de los constituyentes orgánicos a productos inorgánicos. Para su determinación se utiliza el método de dicromato de potasio, también disponible con equipos HACH (Procedimiento con DR/2010) y conocido como método 8000 de digestión de reactor (USEPA, 1980). Los resultados de mg/L de DQO se definen como los mg de O<sub>2</sub> consumido por litro de muestra bajo las condiciones de este procedimiento. En el mismo, la muestra se calienta dos horas con un agente oxidante potente, dicromato de potasio. Los compuestos orgánicos oxidables reaccionan, reduciendo el ion de dicromato (Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>) a un ion crómico verde (Cr<sup>3+</sup>). Cuando se utiliza el método colorimétrico o titulométrico de 0-150 mg/L, se determina la cantidad de Cr<sup>6+</sup> remanente. Cuando se utiliza el método colorimétrico de 0-1500 mg/L o 0-15000 mg/L, se determina la cantidad de Cr<sup>3+</sup> producido. El reactivo DQO también contiene iones de plata y de mercurio. La plata es un catalizador y el mercurio se utiliza para formar complejos de las interferencias de cloruro (Jirka y Carter, 1975).

## 2.5 RADIACIÓN SOLAR EN LA DEGRADACIÓN DE MATERIA ORGÁNICA

### 2.5.1 Energía radiante y espectro electromagnético

En el Sol se experimentan constantemente reacciones de fusión nuclear. La luz y el calor procedente del Sol es el resultado de estas reacciones: núcleos de hidrógeno chocan entre sí, y se fusionan dando lugar a un núcleo más pesado de helio liberando una enorme cantidad de energía, principalmente de onda corta altamente energéticas como los rayos gamma (energía-nuclear, 2014). La energía liberada viaja hacia la Tierra en forma de radiación electromagnética. En la Figura 2, se

muestra el espectro electromagnético con sus diferentes regiones de acuerdo a la longitud de onda y frecuencia.

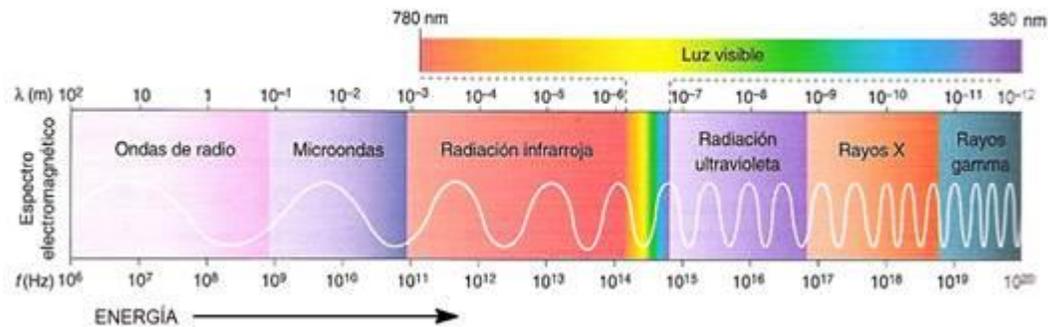


Figura 2. Espectro electromagnético.

La energía de la radiación es transportada por partículas llamadas fotones (Freeman, 2003), teniendo cada fotón una energía determinada que puede ser expresada por la ecuación (3).

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{o} \quad E = h\nu \quad (3)$$

Donde  $E$  es la energía a cierta longitud de onda  $\lambda$ ,  $h$  es la constante de Planck ( $6.63 \times 10^{-34}$  J\*s),  $c$  es la velocidad de la luz ( $3 \times 10^8$  m/s) y  $\nu$  es la frecuencia en  $\text{s}^{-1}$  ( $c/\lambda$ ).

### 2.5.2 Radiación solar en la superficie de la Tierra

En promedio, del 100% de la energía solar que penetra en la atmósfera, alrededor del 50% no llega a la superficie terrestre. Por una parte, cerca del 30% se refleja hacia el espacio por la presencia de las nubes y el polvo de la tropósfera. Otro 20% de la energía no alcanza la superficie terrestre debido a que el 17% es capturada en las capas inferiores; mientras el 3% restante constituido por rayos X, gama y cósmicos se absorben en la ionósfera y provoca la ionización de átomos de hidrógeno y oxígeno. En cambio, en la capa de ozono se produce la absorción de la radiación ultravioleta (UV) con longitudes de onda entre 180 a <320 nm (región UV-C) (Curtis *et al.*, 2008).

Por lo tanto, a la superficie de la Tierra llega la radiación a longitudes de onda ( $\lambda$ ) comprendida entre 320 y 900 nm, correspondientes a la radiación UV lejana (UV-B), cercana (UV-A), radiación visible e infrarroja. De toda la radiación que incide sobre la superficie terrestre (Figura 3), la densidad superficial de energía radiante se distribuye en un 7.8 % de ultravioleta, un 47.3 % de visible y un 44.9 % de infrarroja (Fernández-Ibáñez, 2003; Polo-López, 2012).

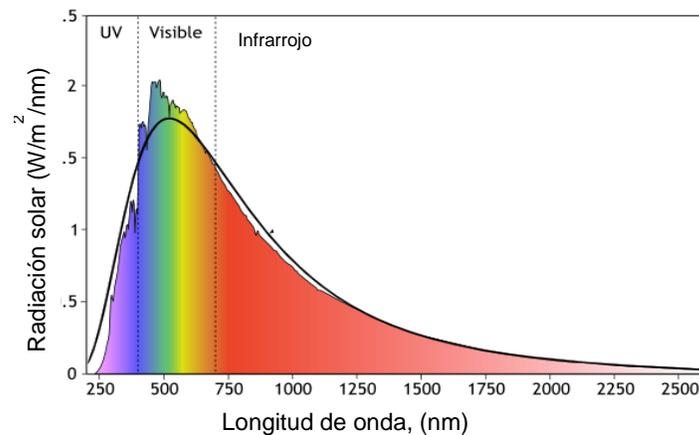


Figura 3. Espectro de radiación solar que incide en la superficie terrestre (Wien y Lummer, 1895; actualizado en 2006).

La radiación solar que llega a la superficie de la Tierra está atenuada en su intensidad por diversos procesos que se producen a lo largo de su recorrido a través de la atmósfera. Estos procesos son:

- 1) absorción selectiva por los gases y por el vapor de agua;
- 2) dispersión molecular (o de Rayleigh) por los mismos componentes;
- 3) dispersión por aerosoles (o de Mie) y absorción por los mismos.

Éstos modifican las características de la radiación incidente: una parte de la misma, procedente del Sol se conoce como radiación directa; la dispersada por el aire y las nubes pierde la dirección definida y llega al suelo desde otras direcciones, denominándose la radiación difusa. Si se agrega a esta última la dispersada por la

superficie terrestre y la directa, se obtiene el parámetro de interés energético que se mide sobre un plano: la radiación global (Grossi-Gallegos, 2005)

Aunque se puede establecer un valor promedio estimado de la radiación global recibida, los valores de densidad de energía UV varían con la localización geográfica en la Tierra (longitud y latitud) y con el tiempo. Por ello, es muy importante medir en cada ubicación estos valores durante los experimentos solares, y para ello se emplean piranómetros de radiación (Polo-López, 2012).

### **2.5.3 Desinfección solar (SODIS)**

Los tratamientos solares de agua (TSA) han tenido auge en años recientes, aunque desde hace varios años el aprovechamiento de la energía solar se ha utilizado con propósitos de desinfección solar (SODIS); este proceso consiste en colocar el agua a desinfectar en botellas de plástico o vidrio para luego exponerlas al Sol y estudiar el efecto de la radiación UV-A entre 320 y 400 nm y la radiación visible entre 400 y 490 nm, así como el incremento de la temperatura que llega a alcanzar los 45 °C (Sciacca *et al.*, 2010). Se ha reportado que algunos microorganismos como la bacteria *E. coli* son más sensibles al efecto de la radiación solar pero en tiempos de tratamiento de 6 a 48 h, sin embargo, la bacteria *Salmonella typhimurium* (Berney *et al.*, 2006) y algunos parásitos como *Ascaris* y *Cryptosporidium* (Heaselgrave *et al.*, 2011) presentan mayor resistencia al tratamiento de SODIS.

### **2.5.4 Reactores solares**

Para aumentar la eficiencia del tratamiento de agua mediante el aprovechamiento de la energía solar, se emplean los fotorreactores no concentradores y concentradores. Los reactores solares concentradores a pesar de ser más caros de construir, son los más utilizados y constan de dos tipos: el colector de canal parabólico (PTC, por sus siglas en inglés) en el que Bigoni *et al.* (2014), inactivaron bacterias *E. coli* y el colector parabólico compuesto (CPC), destacando su uso en el tratamiento de aguas para inactivación de microorganismos en efluentes municipales o aguas residuales sintéticas, siendo algunos de estos las bacterias *E. coli* (Alrousan *et al.*, 2012; Bichai *et al.*, 2012; Argulló-Barceló *et al.*, 2013; Ortega-Gómez *et al.*, 2014; Rodríguez-Chueca *et al.*, 2014), coliformes totales (Ortega-Gómez *et al.*, 2014) y *Enterococcus*

---

*faecalis* (Rodríguez-Chueca *et al.*, 2014); también en la desinfección de agua con esporas *Fusarium solani* (Polo-López *et al.*, 2014) y clostridios sulfito reductores, así como colífagos somáticos y bacteriófagos fRNA (Argulló-Barceló *et al.*, 2013).

### 2.5.5 Inactivación de microorganismos con radiación UV artificial

La inactivación de microorganismos fue descubierta desde hace más de 100 años, cuando Downes y Blunt (1877) observaron que tubos de ensayo conteniendo caldo con bacterias fueron esterilizados al exponerlos a la luz del Sol. Después Bernard y Morgan en 1903, descubrieron que la longitud de onda a la cual las bacterias son más sensibles es entre 250-260 nm (Lorch, 1987). Como ya se mencionó en la sección 2.5.2, la capa atmosférica impide el paso de la radiación UV de onda corta (UV-C), región comprendida entre los 200 y 280 nm. Por lo tanto, actualmente para conseguir radiaciones UV-C se utiliza una lámpara de vapor de mercurio por la que se hace pasar la corriente eléctrica, resultando del flujo de electrones del vapor de mercurio ionizado entre los electrodos de la lámpara.

## 2.6 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN (PAO's)

Los PAO's se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze *et al.* (1989), quienes definieron los PAO's como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ( $\text{OH}^{\bullet}$ ), el cual posee propiedades adecuadas para oxidar a los compuestos orgánicos y reaccionar  $10^6$ - $10^{12}$  veces más rápido que oxidantes alternativos como el ozono ( $\text{O}_3$ ) (Litter, 2005). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o no fotoquímicos; en el Cuadro 2, se muestran algunos tipos de estos PAO's.

Cuadro 2. Algunos PAO's no fotoquímicos y fotoquímicos.

No fotoquímicos	Fotoquímicos
Ozono/peróxido de hidrógeno	Foto-Fenton
Ozonización en medio alcalino	Radiación UV y peróxido de hidrógeno
Procesos Fenton	Fotocatálisis

## 2.6.1 Ozono (O<sub>3</sub>)

### 2.6.1.1 Con peróxido de hidrógeno (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

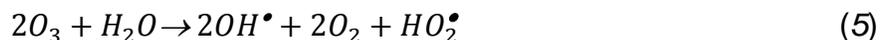
En este PAO los radicales OH<sup>•</sup> son generados por un mecanismo en cadena mediante la reacción (4), entre el O<sub>3</sub> y el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Esplugas *et al.*, 2002).



El proceso pretende combinar la oxidación directa (y selectiva) del ozono con la reacción rápida y poco selectiva de los radicales OH<sup>•</sup> con los compuestos orgánicos. El proceso es caro pero rápido, y puede tratar contaminantes orgánicos presentes en muy bajas concentraciones en partes por billón (ppb), a pH entre 7 y 8, bajo una relación molar óptima O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de  $\cong 2:1$  (Litter, 2005).

### 2.6.1.2 En medio alcalino (O<sub>3</sub>/OH<sup>-</sup>)

La reacción del O<sub>3</sub> en medio alcalino, en presencia de especies tales como los iones OH<sup>-</sup>, favorece la formación de radicales OH<sup>•</sup> de acuerdo a la reacción (5):

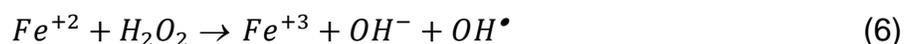


Debe tenerse cuidado de no elevar excesivamente el pH, debido a la acción competitiva de los iones bicarbonato y carbonato que se forman en las reacciones intermedias, siendo limitadores de la formación de los radicales OH<sup>•</sup> (Forero *et al.*, 2005).

## 2.6.2 Reacciones Fenton

### 2.6.2.1 Con peróxido de hidrógeno (Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

La producción de radicales OH<sup>•</sup> por reacciones Fenton se produce por medio de la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a sales de Fe<sup>2+</sup> (Andreozzi *et al.*, 1999). Es potencialmente útil para destruir contaminantes, ya que es muy efectivo para la generación de radicales OH<sup>•</sup> de acuerdo a la ecuación (6):



Pero un exceso de iones  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $H_2O_2$ , pueden actuar como atrapadores de radicales  $OH^\bullet$ . En presencia de exceso de peróxido, la concentración de  $Fe^{2+}$  es baja comparada con la de  $Fe^{3+}$ , porque la constante de velocidad para la reacción del ion ferroso con  $H_2O_2$  es alta, y el Fe (II) se oxida a Fe (III) en minutos. Las ventajas del método son varias: el Fe (II) es abundante y no tóxico, el  $H_2O_2$  es fácil de manejar y no causa daños ambientales. En contraposición, requiere una alta concentración de Fe y la adición continua o intermitente de Fe (II) y  $H_2O_2$ . Sin embargo, debe tenerse en cuenta siempre que un exceso de Fe (II) puede causar condiciones para el atrapamiento de  $OH^\bullet$  (Litter, 2005).

#### 2.6.2.2 Foto-Fenton (Fe/UV)

La velocidad de degradación de contaminantes orgánicos y de inactivación de microorganismos con reacciones Fenton aumenta fuertemente con el efecto de la radiación UV-Visible (Foto-Fenton). Esto es una extensión del proceso Fenton que aprovecha la radiación a valores de longitud de onda superior a 300 nm (Andreozzi *et al.*, 1999). La generación de radicales  $OH^\bullet$  se realiza de acuerdo a la siguiente reacción (7):



Este proceso ha sido utilizado en el tratamiento de aguas residuales, siendo algunas de la industria textil (Pérez *et al.*, 2002), sin embargo, su aplicación tiene escasas recomendaciones, debido principalmente a que se requiere un estricto control del pH (Andreozzi *et al.*, 1999).

#### 2.6.3 Radiación con peróxido de hidrógeno (UV/ $H_2O_2$ o solar/ $H_2O_2$ )

Otro PAO fotoquímico altamente eficiente en la inactivación de microorganismos es el sistema UV y peróxido de hidrógeno (UV/ $H_2O_2$ ) en el que la incidencia de la radiación UV sobre el  $H_2O_2$  promueve la generación de radicales  $OH^\bullet$  (Legrini *et al.*, 1993; Esplugas *et al.*, 2002) según la ecuación (8)



Aunque Mamane *et al.* (2007), reportaron ligera mejoría en la inactivación de *E. coli* debido a que utilizaron energía cuya radiación presentó longitudes de onda mayores a 295 nm y dosis de 10 y 25 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, otros autores como Bhatti *et al.* (2011), combinaron los procesos de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con luz UV encontrando que es muy eficaz para disminuir la demanda bioquímica de oxígeno (DBO), la demanda química de oxígeno (DQO) y bacterias coliformes en aguas residuales, coincidiendo con Pablos *et al.* (2013), en el que inactivaron *E. coli* en presencia de contaminantes emergentes como los fármacos diclofenaco, sulfametoxazol, hidroclorotiazida y acetamidoantipirina; también con Rubio *et al.* (2013), en el que compararon procesos fotoquímicos en la inactivación de *E. coli* en aguas artificiales de mar.

## **2.7 FOTOCATÁLISIS**

La fotocatalisis es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (normalmente es un semiconductor de banda ancha). En la región interfacial entre el fotocatalizador excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el fotocatalizador sufra cambios químicos (Domènech *et al.*, 2001). Además, la mayoría de estos materiales puede excitarse con luz de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ( $\lambda > 310$  nm), lo cual incrementa el interés para un posible aprovechamiento de la luz solar.

### **2.7.1 Dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>)**

Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha y, particularmente, el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), el cual presenta una elevada estabilidad química que lo hace apto para trabajar en un amplio intervalo de pH, al mismo tiempo que es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano (UV-A) (Oller-Alberola, 2008).

### 2.7.1.1 Fases del $\text{TiO}_2$

El  $\text{TiO}_2$  es un óxido metálico de transición que forma diferentes polimorfos: rutilo, anatasa y brookita, es un semiconductor, normalmente en su fase anatasa y rutilo (Figura 4). La estructura cristalina del rutilo se describe comúnmente mediante cadenas de octaedros, en donde el átomo de titanio (catión) se localiza en el centro de la celda unitaria y está rodeado por seis átomos de oxígeno (aniones) (Pacheco *et al.*, 2014). Para el rutilo, cada octaedro tiene dos lados comunes con otros octaedros, mientras que en la brookita son tres y en la anatasa son cuatro los lados compartidos por octaedros (Ochoa *et al.*, 2009).

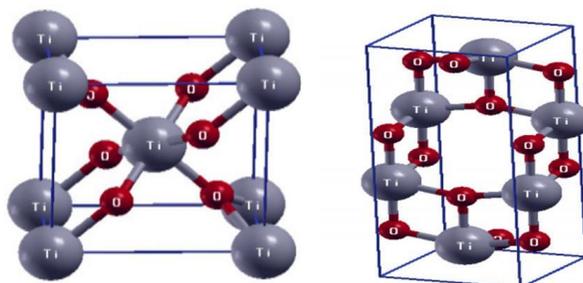


Figura 4. Estructura cristalográfica del  $\text{TiO}_2$ . En sus fases rutilo (izquierda) y anatasa (derecha).

Termodinámicamente, la fase rutilo es la más estable. Sin embargo, los métodos de preparación favorecen la síntesis en fase anatasa. Las propiedades fisicoquímicas de estos materiales dependen del tamaño de partícula y del método de síntesis utilizado (Reyes-Coronado *et al.*, 2008). Para la aplicación del  $\text{TiO}_2$  en reacciones fotocatalíticas es necesario mencionar que de las tres estructuras cristalinas, la fase anatasa es la que presenta mayor fotoactividad.

### 2.7.2 Fundamento

Cuando un semiconductor como el  $\text{TiO}_2$  se expone a la radiación UV artificial o solar, absorbe fotones ocasionando que un electrón migre de la banda de valencia a la banda de conducción (Figura 5), superando el ancho de banda o *band gap* ( $E_g$ ); generando, de esta manera, un par electrón-hueco altamente reactivo que en presencia de agua se producen reacciones tanto de oxidación como de reducción, llevando a la formación de radicales  $\text{OH}^\bullet$  y superóxido (Linsebigler *et al.*, 1995),

encargados de la degradación de compuestos orgánicos y de la inactivación de microorganismos.

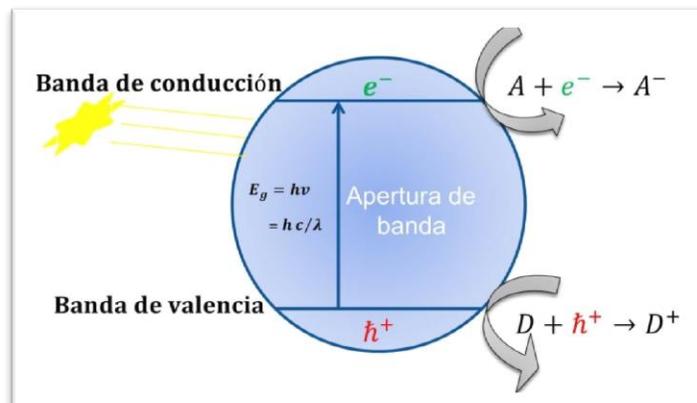


Figura 5. Formación del par electrón-hueco sobre el  $\text{TiO}_2$ .

Las reacciones que se llevan a cabo sobre la superficie (ecuación 9) son las siguientes (Grela *et al.*, 2004):



- En la banda de valencia ocurren las reacciones de reducción (10) y (11) en presencia de oxígeno, donde se genera el radical superóxido, también altamente reactivo



- En la banda de conducción se da lugar a las reacciones de oxidación (12) y (13) en presencia de agua, generando en este caso el radical  $\text{OH}^\bullet$



También se forma el radical  $\text{OH}^\bullet$  con las reacciones entre los productos intermedios (14) y (15), de acuerdo a las siguientes reacciones:



Los radicales  $OH^\bullet$  son los encargados de la inactivación de los microorganismos y de la degradación de los compuestos orgánicos, de tal manera que bajo ciertas condiciones se puede alcanzar la mineralización completa (ecuación 16), teniendo como productos agua y dióxido de carbono ( $CO_2$ ).



Donde R representa un compuesto orgánico a degradar.

#### 2.7.2.1 Apertura de banda de semiconductores

La Figura 6, muestra la apertura de banda “band gap,  $E_g$ ” de algunos óxidos metálicos según el potencial redox correspondiente a la banda de valencia y a la banda de conducción para distintos semiconductores, respecto al potencial del electrodo normal de hidrógeno (ENH). Desafortunadamente, los mejores semiconductores, desde el punto de vista del ancho de banda “band gap”, tales como  $Fe_2O_3$  ( $E_g = 2.3$  eV) y  $GaAs$  ( $E_g = 1.4$  eV) no son estables en ambientes acuosos y muestran tendencia significativa a la corrosión; caso contrario con el  $TiO_2$  ( $E_g = 3.2$  eV), que además es estable termodinámicamente y presenta menor costo de producción (Bak *et al.*, 2002).

De acuerdo al potencial de estos semiconductores para la oxidación o reducción del agua se pueden dividir en tres grupos:

- *Reductivos*: Pueden producir la reducción del agua y generar  $H_2$ , sin embargo su potencial de oxidación es muy débil para oxidarla, como ejemplos se tienen: CdTe, CdSe y Si.
- *Redox*: En este caso existe la posibilidad de oxidar y reducir el agua, como ejemplos se tienen al CdS,  $SrTiO_3$ ,  $TiO_2$ , ZnO,  $Nb_2O_5$ .
- *Oxidativos*: Pueden producir la oxidación del agua y generar  $O_2$ , ya que la banda de valencia está localizada a un potencial energético suficientemente negativo. Sin embargo, el potencial de reducción de la banda de conducción

es insuficiente para reducir el agua, como ejemplos se tienen al  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$  y  $\text{SnO}_2$  (Rodríguez *et al.*, 2005).

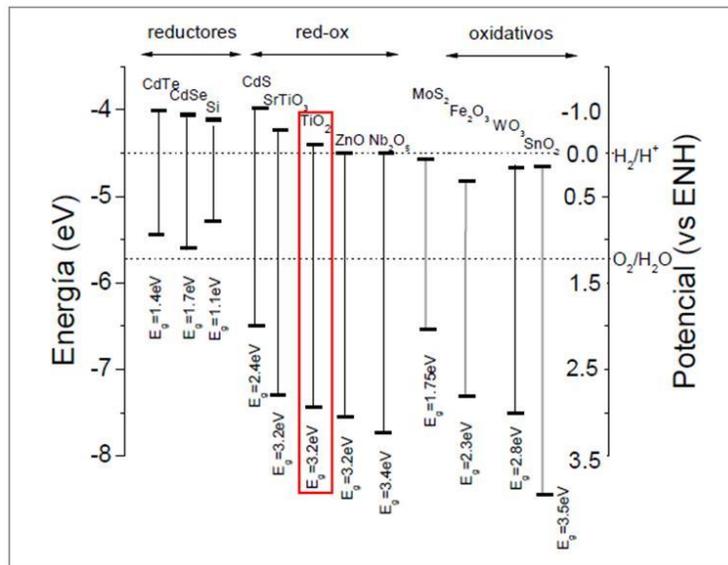


Figura 6. Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y valencia de algunos semiconductores.

### 2.7.3 Síntesis del TiO<sub>2</sub>

La obtención del TiO<sub>2</sub> a nivel industrial se realiza por dos métodos, el proceso sulfato y el proceso con cloro. Ambos con porcentajes de producción similares, 47 % del TiO<sub>2</sub> se obtiene por el método sulfato y el 53 % por el método con cloro.

#### 2.7.3.1 Método sulfato

El material que se utiliza como punto de partida es tradicionalmente la ilmenita. El mineral es inicialmente secado, separado y clasificado de modo que se asegure la sulfatación en un baño con ácido sulfúrico concentrado o en una reacción continua de digestión exotérmica. Luego de precipitar el  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y filtrar con el objetivo de retirar las últimas impurezas, el sulfato de titanio es evaporado e hidrolizado para producir el dióxido de titanio, el cual mediante un proceso de precipitación adecuado toma un tamaño de partícula deseado (Buchner *et al.*, 1989; Candal *et al.*, 2001; Rodríguez *et al.*, 2005).

### 2.7.3.2 Método con cloro

Se mezcla el mineral con carbón y se hace reaccionar en una fuente fluidizada con cloro a aproximadamente 900 °C, hasta obtener tetracloruro de titanio (TiCl<sub>4</sub>). Luego se procede a un proceso de enfriamiento para retirar algunas impurezas. El resto del vapor es condensado hasta líquido seguido por una destilación fraccionada para producir TiCl<sub>4</sub> puro (Buchner *et al.*, 1989; Candal *et al.*, 2001; Rodríguez *et al.*, 2005). Posteriormente se pasa a una segunda etapa, en la cual se realiza la combustión en una llama oxigenada de TiCl<sub>4</sub>, para obtener el TiO<sub>2</sub> mediante la reacción (17)



### 2.7.3.3 Método Sol-Gel

El método sol-gel consta de las reacciones de hidrólisis (18) y condensación (19) siguientes (Guzmán *et al.*, 2007):



Los alcóxidos metálicos normalmente utilizados como precursores son el isopropóxido de titanio (IPT) (Sheng *et al.*, 2008) y el tetrabutóxido de titanio (TBT) (Yoshida y Prasad, 1996). La hidrólisis en la presencia de exceso de agua es rápida y exotérmica, y se completa en pocos segundos. Para moderar esta alta reactividad, los alcóxidos son usualmente diluidos en alcohol, previo al mezclados con el agua (Guzmán *et al.*, 2007).

### 2.7.3.4 Morfología del TiO<sub>2</sub> con Microscopio Electrónico de Barrido

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características (Nin, 2000). Con él se pueden realizar estudios de los

aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales como el  $\text{TiO}_2$ .

La morfología del  $\text{TiO}_2$  se encuentra extensamente documentada, sin embargo, el uso de la MEB se sigue aplicando como auxiliar en su caracterización, por ejemplo, en el estudio del efecto de la estructura de la superficie (Yu *et al.*, 2000a), del espesor de la película (Yu *et al.*, 2000b) y en la preparación de películas delgadas (Wen *et al.*, 2001) de  $\text{TiO}_2$  nanométrico (Yu *et al.*, 2001) sintetizado por el método sol-gel; más recientemente en el estudio de la morfología del  $\text{TiO}_2$  sobre películas delgadas depositado a baja temperatura (Sheng *et al.*, 2008).

#### 2.7.3.5 Estructura del $\text{TiO}_2$ por Difracción de Rayos X

La Difracción de Rayos X (DRX) de muestras en polvo se trata de una técnica no destructiva de caracterización básica de todo tipo de material con estructura cristalina como metales, minerales, polímeros, catalizadores o semiconductores. Un compuesto cristalino puede considerarse como una agrupación periódica y ordenada de átomos. Cuando es alcanzado por un haz de radiación cuya longitud de onda es de similar magnitud a la distancia interatómica, éste se difunde dando lugar a diferentes tipos de interferencias que son constructivas en unas direcciones. Así la intensidad del haz difractado depende de la disposición geométrica de los átomos y de la clase de átomos presentes.

Esto hace que cada sustancia cristalina presente su propio espectro de difracción y éste sea una huella dactilar del mismo, permitiendo su identificación en cualquier mezcla donde se localice (Wormald, 1979). Por ejemplo, un análisis convencional de una muestra podría decir que tiene oxígeno y titanio, pero a partir de la DRX se puede determinar la fase del  $\text{TiO}_2$  (anatasa, brookita o rutilo). La DRX es una herramienta complementaria utilizada para la caracterización, en este caso, para el estudio de la estructura cristalina del  $\text{TiO}_2$  (Yu *et al.*, 2000a; Yu *et al.*, 2000b; Wen *et al.*, 2001; Yu *et al.*, 2001; Sheng *et al.*, 2008) destacando en estos estudios la formación en fase anatasa. La Figura 7, muestra el difractograma característico del  $\text{TiO}_2$  en sus fases: anatasa y rutilo (Lee *et al.*, 2011).

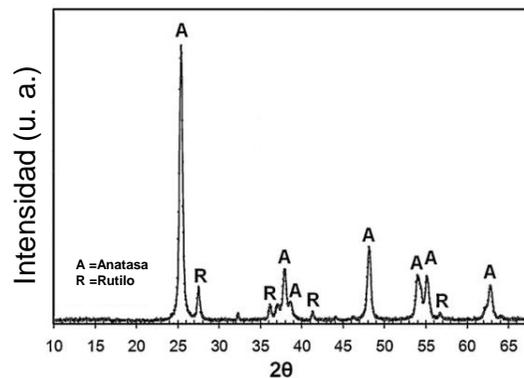


Figura 7. Difractograma de  $\text{TiO}_2$  presentando las fases anatasa y rutilo.

#### 2.7.4 Fotocatálisis heterogénea

Según Herrmann (2005), la fotocatalisis puede realizarse en diferentes medios: fase gaseosa, fases líquidas orgánicas puras o disoluciones acuosas. En cuanto a la catálisis heterogénea clásica, el proceso general puede descomponerse en cinco pasos independientes:

1. Transferencia de los reactivos de la fase del fluido a la superficie.
2. Adsorción de al menos uno de los reactivos.
3. Reacción en la fase adsorbida.
  - Absorción de los fotones por el sólido pero no por los reactivos. En la fase adsorbida no hay fotoquímica.
  - Creación de pares electrón-hueco que se disocian en fotoelectrones y fotohuecos positivos.
  - Reacciones de transferencia de electrones, neutralización de cargas, formación de radicales, reacciones superficiales, etc.
4. Desorción de los productos.
5. Remoción de los productos de la región interfacial.

La única diferencia de la fotocatalisis con la catálisis convencional es el modo de activación del catalizador, ya que la activación térmica es reemplazada por una activación fotónica. El modo de activación no tiene relación con los pasos 1, 2, 4 y 5, aunque sí existen la fotoadsorción y la fotodesorción de algunos reactivos, principalmente del oxígeno (Herrmann, 1999).

#### 2.7.4.1 Parámetros que influyen en el proceso fotocatalítico

Un gran número de parámetros influyen en el proceso de oxidación-reducción por fotocátalisis, como consecuencia, resultan determinantes en la eficiencia global del proceso.

##### 2.7.4.1.1 Efecto de la adsorción

Dado que la velocidad de recombinación tanto de electrones como de huecos fotogenerados es tan rápida (del orden de picosegundos), la transferencia interfacial de electrones es cinéticamente competitiva sólo cuando es preabsorbido algún donador o aceptor relevante antes de la fotólisis. En suspensiones acuosas de óxidos metálicos, los grupos hidroxilos o moléculas de agua pueden actuar como trampas superficiales para los huecos fotogenerados, formando radicales hidroxilo enlazados superficialmente, que podrán actuar en procesos de transferencia de carga con grupos funcionales específicos y que previamente hayan sido adsorbidos (Fox y Dulay, 1993).

##### 2.7.4.1.2 pH

Normalmente, el proceso de fotocátalisis es más eficiente en medio ácido ( $3 \leq \text{pH} \leq 5$ ). El pH afecta las propiedades superficiales del catalizador y a la forma química del compuesto a degradar, y ello se manifiesta en alteraciones de la velocidad de degradación y en la tendencia a la floculación del catalizador. El  $\text{TiO}_2$  es anfótero, con un punto isoeléctrico variable según el método de síntesis. Por ejemplo, el Degussa P25 (70% anatasa; 30% rutilo) posee un valor de punto isoeléctrico alrededor de  $\text{pH}=6.5$  (Gálvez *et al.*, 2001; Friedman *et al.*, 2010).

##### 2.7.4.1.3 Catalizador

En general, son características con grandes ventajas para un fotocatalizador una alta área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica de las partículas y ausencia de porosidad interna. El  $\text{TiO}_2$  anatasa es la forma cristalina con mejores propiedades fotocatalíticas y esto ha sido atribuido, entre otras razones, a la mayor capacidad de fotoadsorción de la anatasa por oxígeno molecular y a su baja rapidez relativa de recombinación de pares hueco-electrón (Gálvez *et al.*, 2001). Además, las velocidades iniciales de reacción son directamente proporcionales a la

masa del catalizador. Para aplicaciones, esta masa óptima de catalizador debe elegirse de manera que sea posible (i) evitar un exceso inútil de catalizador y (ii) asegurar la absorción total de los fotones eficientemente (Herrmann, 2005).

#### 2.7.4.1.4 Longitud de onda de la radiación

Las variaciones de la velocidad de reacción como función de la longitud de onda siguen el espectro de absorción del catalizador, con un umbral correspondiente a la energía del “band gap,  $E_g$ ”. Como se indica en la sección 2.7.2.1, el  $\text{TiO}_2$  tiene un  $E_g=3.2$  eV por lo que se requieren fotones con una longitud de onda de  $\approx 384$  nm, pertenecientes a la región UV-A (Herrmann, 2005).

#### 2.7.4.1.5 Aditivos

Determinadas sustancias pueden incidir de forma importante a la eficacia del proceso de fotocátalisis, ya sea inhibiendo o acelerando la velocidad de degradación del contaminante. Algunos aniones inorgánicos como cloruros, sulfatos y fosfatos inhiben el proceso (Friedman *et al.*, 2010). La inhibición se relaciona con la adsorción de dichos iones sobre el catalizador, que compite con la adsorción del contaminante, especialmente cuando favorezcan la recombinación de pares  $e_{bc}^- - h_{bv}^+$ . Por su parte, los agentes oxidantes son imprescindibles para la degradación del contaminante, cuanto más eficaz sea el agente oxidante para capturar huecos, mayor será la velocidad del proceso. El oxígeno es el oxidante más empleado, ya que es el más barato y no compite con el sustrato en el proceso de adsorción. Después del oxígeno, el peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) es el agente oxidante más extensamente estudiado (Gálvez *et al.*, 2001).

#### 2.7.4.1.6 Concentración inicial del contaminante y modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood

La preadsorción en una reacción de catálisis heterogénea puede ser representada a través del empleo de modelos cinéticos. Uno de estos modelos es el de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Este modelo asume que (Fox y Dulay, 1993):

1. En el equilibrio el número de puntos de adsorción es fijo.
2. Sólo un sustrato puede unirse a cada punto superficial.

3. La energía de adsorción es idéntica para cada punto e independiente del grado de recubrimiento superficial
4. No hay interacción entre los grupos adsorbidos adyacentes.
5. La velocidad de adsorción es mayor que la de cualquier posible reacción química subsecuente.
6. No existe un bloqueo irreversible de los puntos activos que se unen a los sustratos.

Con estas suposiciones, la cobertura superficial,  $\Theta$ , puede ser relacionada con la concentración inicial del sustrato  $C$  y la constante aparente de adsorción en el equilibrio  $K_{Ads}$ , mediante la ecuación (20) (Fox y Dulay, 1993):

$$\Theta = \frac{K_{Ads} C}{1 + K_{Ads} C} \quad (20)$$

La velocidad inicial de reacción puede ser descrita por la expresión (21)

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k K_{Ads} C}{1 + K_{Ads} C} \quad (21)$$

Donde  $r$  representa la velocidad inicial de reacción,  $C$  la concentración del compuesto a degradar,  $t$  el tiempo,  $k$  es la constante de velocidad de la reacción y  $K_{Ads}$  es la constante de equilibrio de adsorción del compuesto. Los factores discutidos anteriormente (pH, temperatura, catalizador, longitud de onda de la radiación, etc.) influyen sobre los valores de  $k$  y  $K_{Ads}$  (Gálvez *et al.*, 2001). Por lo tanto, la ecuación (21) puede simplificarse para la degradación de compuestos orgánicos a cualquier velocidad (Kumar *et al.*, 2008), calculando las constantes cinéticas de las reacciones fotocatalíticas heterogéneas a través de la ecuación (22):

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_{op} t \quad (22)$$

Donde  $k_{op}$  es la constante operacional ( $k_{op} = k K_{Ads}$ ), dada por la pendiente al graficar  $\ln(C_0/C_t)$  contra el tiempo  $t$ ,  $C_t$  es la concentración a cada tiempo y  $C_0$  es la concentración inicial del contaminante.

#### 2.7.4.1.7 Temperatura y energía de activación

La velocidad de las reacciones fotocatalíticas no se modifica apreciablemente con la variación de la temperatura del sistema. Este comportamiento es típico de reacciones iniciadas fotoquímicamente por absorción de un fotón (Gálvez *et al.*, 2001). A causa de la activación mediante fotones, no es necesario calentar los sistemas fotocatalíticos, ya que pueden funcionar a temperatura ambiente. La energía de activación ( $E_a$ ) de la reacción se puede calcular mediante la ecuación de Arrhenius (23):

$$k_{op} = f e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (23)$$

$E_a$  es pequeña (unos pocos kJ/mol) en el intervalo de temperaturas medias ( $20^\circ\text{C} \leq t \leq 80^\circ\text{C}$ ). Esto significa que la temperatura es un parámetro secundario; de cualquier manera, si se desea calcular la  $E_a$  con las constantes operacionales ( $k_{op1}$  y  $k_{op2}$ ), respecto a distintas temperaturas ( $T_1^\circ$  y  $T_2^\circ$ ), se puede realizar con la siguiente ecuación (24) (Piticescu *et al.*, 2003; Ajmal *et al.*, 2013):

$$E_a = \frac{-R \ln \frac{k_{op2}}{k_{op1}}}{\left(\frac{1}{T_2^\circ} - \frac{1}{T_1^\circ}\right)} \quad (24)$$

En donde R es la constante universal de los gases, en la ecuación (23)  $f$  representa el factor de frecuencia.

#### 2.7.4.2 Herramientas estadísticas

Como complemento a la cinética se pueden utilizar herramientas estadísticas que permitan realizar análisis y determinar las diferencias entre factores que influyen en el proceso de inactivación de microorganismos o en la degradación de compuestos orgánicos mediante el uso de los PAO's, como ya se ha realizado en el estudio de la decoloración fotocatalítica de Orange II (Fernández *et al.*, 2002), y en la evaluación de la degradación de atrazina mediante el sistema UV/FeZSM-5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Grčić *et al.*, 2009). En el caso de la inactivación de microorganismos (Rodríguez-Chueca *et al.*, 2012) para la inactivación de *E. coli* por procesos fenton y foto-fenton; más recientemente se han utilizado herramientas estadísticas con diseños factoriales con

---

covariable y mediciones repetidas (Pantoja-Espinoza *et al.*, 2015) de acuerdo al siguiente análisis:

- Los diseños factoriales con covariable y mediciones repetidas, que permitan establecer en el diseño experimental las variables y aquellas que no es posible controlar (covariables: radiación solar, temperatura ambiente, etc.) y estudiar la disminución del contaminante a degradar según los tiempos establecidos.
- El análisis de varianza (ANOVA) en cada tiempo del proceso, así como un ANOVA general con la influencia de variables y covariables.
- Las comparaciones de constantes de velocidad de inactivación así como otros parámetros por ejemplo energías de activación, utilizando el estadístico t-Student.

## 2.8 ESTADO DEL ARTE

### 2.8.1 Estado del arte en la inactivación de bacterias coliformes por fotólisis y fotocátalisis con $\text{TiO}_2$

El estudio de la inactivación de bacterias coliformes en agua se ha realizado desde hace varios años, planteando modificaciones en los diferentes parámetros que afectan al proceso avanzado de oxidación por fotocátalisis, con el propósito de mejorar las eficiencias y la calidad del agua tratada en dichos procesos experimentales. En el Cuadro 3 se muestran algunos trabajos enfocados en la inactivación de bacterias coliformes por fotólisis y fotocátalisis.

Hasta el momento no se han publicado investigaciones para la inactivación de bacterias *E. coli* y coliformes totales presentes en EMTB de alguna EDAR utilizando un fotorreactor de flujo pistón en procesos de fotólisis (UV-C) y fotocátalisis (UV-C/ $\text{TiO}_2$ / $\text{SiO}_2$ ). Así mismo, tampoco se han realizado trabajos para la inactivación de coliformes fecales en EMTB de alguna PTAR, utilizando la radiación solar natural sobre un fotorreactor de placa plana con  $\text{TiO}_2$ .

Cuadro 3. Trabajos sobre la inactivación de bacterias coliformes mediante fotólisis y fotocátalisis con TiO<sub>2</sub>.

Autores	Estudio	Resultado o Conclusión
Seven <i>et al.</i> , 1997	Inactivaron <i>E. coli</i> en solución acuosa por fotocátalisis homogénea con TiO <sub>2</sub> y ZnO activados mediante radiación solar simulada.	Completa inactivación de <i>E. coli</i> en 40 minutos de experimentación.
Benabbou <i>et al.</i> , 2007	Inactivaron <i>E. coli</i> en solución acuosa por fotocátalisis homogénea con TiO <sub>2</sub> utilizando las regiones UV-A, UV-B y UV-C.	La fotólisis con UV-C fue más eficiente seguido de la fotocátalisis con UV-C/TiO <sub>2</sub> .
Alrousan <i>et al.</i> , 2009	Inactivaron <i>E. coli</i> en solución acuosa así como en agua superficial por fotocátalisis heterogénea con TiO <sub>2</sub> fijado en vidrio en un reactor de tanque agitado.	La inactivación de <i>E. coli</i> fue menor en agua superficial debido al contenido orgánico e inorgánico.
Paleologou <i>et al.</i> , 2009	Inactivaron coliformes totales en EMTB de la PTAR de Chania, Grecia mediante UV-A, UV-A/TiO <sub>2</sub> y UV-C.	Inactivación completa de las bacterias coliformes totales mediante los proceso con UV-C en 60 min y UV-A/TiO <sub>2</sub> en 240 min.
Gelover <i>et al.</i> , 2006	Inactivación de coliformes fecales y totales en agua naturalmente contaminada, mediante SODIS/TiO <sub>2</sub> fijando TiO <sub>2</sub> en cilindros de vidrio Pyrex.	Inactivaron 9x10 <sup>2</sup> NMP/100 mL de coliformes fecales en 15 minutos.
Alrousan <i>et al.</i> , 2012	Inactivaron <i>E. coli</i> en suspensión acuosa mediante fotocátalisis heterogénea con TiO <sub>2</sub> en un fotorreactor tipo CPC.	Inactivaron 6 ciclos Log de <i>E. coli</i> en 4 horas con radiación solar natural.

Debido a lo anterior, el presente trabajo constituye la primera investigación para la aplicación de la fotólisis (UV-C) y fotocátalisis (UV-C/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>), así como de la fotólisis (solar) y fotocátalisis (solar/TiO<sub>2</sub>) para la inactivación de bacterias coliformes

en EMTB en la depuración de aguas residuales municipales; aportando conocimiento para su potencial aplicación como proceso alternativo a la cloración en el tratamiento terciario de las EDAR y PTAR.

### 2.8.2 Estado del arte en la degradación de clorofenoles por fotólisis y fotocátalisis con $\text{TiO}_2$

En el caso particular del estudio de la degradación de clorofenoles en agua mediante procesos de fotólisis y fotocátalisis también se encuentran trabajos reportados en la literatura científica (Cuadro 4).

Cuadro 4. Investigaciones para la degradación de clorofenoles en modelos acuosos.

Autores	Estudio	Resultado o Conclusion
Rideh <i>et al.</i> , 1997	Degradación de 2-clorofenol en solución acuosa por fotocátalisis heterogénea con $\text{TiO}_2$ bajo la influencia del pH y temperatura.	La degradación de 2-clorofenol fue mayor en regiones de pH alcalino (12), la temperatura no afectó la velocidad de degradación entre 15-65 °C.
Orlov <i>et al.</i> , 2004	Degradación de 4-clorofenol en solución acuosa por fotocátalisis homogénea con $\text{TiO}_2$ y modificado con oro ( $\text{Au/TiO}_2$ ).	La degradación de 4-clorofenol fue mayor con $\text{Au/TiO}_2$ (0.42% de Au) respecto a $\text{TiO}_2$ en un factor de 2.
Axelsson <i>et al.</i> , 2001	Degradación de 3,4-diclorofenol en solución acuosa por fotocátalisis homogénea con $\text{TiO}_2$ bajo el efecto del oxígeno disuelto.	La degradación de 3,4-diclorofenol fue mayor con 20 ppm de oxígeno disuelto.
Melián <i>et al.</i> , 2013	Degradación de 2,4-diclorofenol en solución acuosa por fotocátalisis homogénea con $\text{TiO}_2$ bajo el efecto del pH, $\text{H}_2\text{O}_2$ y ozono.	Se alcanzó tanto la degradación como la mineralización de 2,4-diclorofenol a pH=5 y 23.26 mM de $\text{H}_2\text{O}_2$ .
Rengaraj y Li, 2006	Degradación de 2,4,6-triclorofenol en solución acuosa por fotocátalisis homogénea con $\text{TiO}_2$ y modificado con plata ( $\text{Ag/TiO}_2$ ).	Se degradó el 95% de 2,4,6-triclorofenol en 120 min con $\text{Ag/TiO}_2$ (0.5% de Ag).

Como ya se mencionó en la sección 2.4.3, existen 19 diferentes tipos de clorofenoles y hasta el momento no se ha publicado ningún artículo científico en el que se lleve a cabo la degradación de 2,5-diclorofenol.

Por lo anterior, este trabajo constituye la primera investigación en la que se aplican procesos económicos como la fotólisis y fotocatalisis con  $\text{TiO}_2$  empleando un recurso natural, la radiación solar, para activar el fotocatalizador y promover las reacciones de degradación de 2,5-diclorofenol.

### **III. JUSTIFICACIÓN**

El incremento constante de la población mundial ha traído, como consecuencia, un aumento en la necesidad del agua para consumo así como para satisfacer las diferentes actividades económicas (agrícolas, domésticas, ganaderas e industriales), ocasionando de igual manera un aumento de las aguas residuales. Tan sólo en México, en el año 2014, el 54% de las aguas residuales de origen municipal y el 71.19% de uso no municipal incluida la industria, no recibió tratamiento.

Lo anterior muestra una clara necesidad de la implementación de tecnologías económicas que permitan elevar la cantidad y calidad del agua tratada para minimizar los daños a la salud o al medio ambiente; ya que existen gran variedad de procesos de tratamiento y muchos de ellos no se utilizan por los elevados costos de operación. La cloración es el proceso de desinfección de agua más utilizado en las plantas de tratamiento de aguas residuales de origen municipal, debido a que es relativamente más económico comparado con otras tecnologías como la ozonación o la desinfección de agua con radiación ultravioleta artificial, debido al elevado consumo de energía eléctrica. Sin embargo, se ha descubierto que el cloro reacciona con la materia orgánica presente en el agua para formar compuestos organoclorados a los que se atribuyen como causantes de enfermedades cancerígenas.

Desde hace varios años hasta la actualidad se ha reportado la efectividad de la fotólisis y fotocátalisis en la inactivación de bacterias coliformes así como en la degradación de compuestos orgánicos, destacando en su mayoría trabajos donde se utiliza radiación ultravioleta artificial y modelos de agua con el contaminante. Aún falta por investigar en conjunto la aplicación de los procesos de fotólisis y fotocátalisis con radiación solar para la inactivación de microorganismos en aguas residuales municipales. En esta investigación, como proceso alternativo a la cloración, se plantea el uso de procesos de fotólisis y fotocátalisis con radiación UV y el aprovechamiento de la energía solar en procesos de fotólisis y fotocátalisis, para la inactivación de bacterias coliformes en aguas residuales municipales y la degradación de compuestos orgánicos en modelos acuosos, permitiendo minimizar

---

tanto los costos de tratamiento como el riesgo de daños a la salud y al medio ambiente causado por los subproductos de desinfección, los compuestos organoclorados como el 2,5-diclorofenol.

## IV. OBJETIVOS

### 4.1 OBJETIVO GENERAL

El objetivo de este trabajo fue estudiar la inactivación de bacterias coliformes presentes en aguas residuales municipales y el compuesto organoclorado 2,5-diclorofenol en solución acuosa mediante los procesos de fotólisis y fotocátalisis solar y ultravioleta con dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>).

### 4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Inactivar bacterias *Escherichia coli* y coliformes totales en efluentes municipales tratados biológicamente por fotólisis y fotocátalisis con lámpara ultravioleta.
2. Inactivar bacterias coliformes fecales en efluentes municipales tratados biológicamente por fotólisis y fotocátalisis solar, bajo la influencia de diferentes parámetros.
3. Sintetizar dióxido de titanio por el método sol-gel y comparar su estructura, morfología y actividad fotocatalítica con la de un fotocatalizador comercial, ambos bajo el efecto del tratamiento térmico.
4. Degradar el compuesto organoclorado 2,5-diclorofenol en solución acuosa mediante fotólisis y fotocátalisis solar.

## V. MATERIALES Y MÉTODOS

### 5.1 ÁREA DE ESTUDIO

#### 5.1.1 Estación Depuradora de Aguas de Salamanca, España

Se inactivaron bacterias *E. coli* y coliformes totales en efluentes EMTB de la Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR) de Salamanca mediante los procesos de fotólisis (UV-C) y fotocátalisis (UV-C/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>), la provincia de Salamanca pertenece a la Comunidad de Castilla y León, España, sus coordenadas de ubicación geográfica son 40°58'17.2''Norte, 5°42'52.4''Oeste. En la Figura 8 se muestra la distribución de los equipos instalados físicamente.



Figura 8. EDAR de Salamanca, España.

La estación depuradora de aguas residuales (EDAR) está diseñada para tratar hasta 117,500 m<sup>3</sup>/día de agua residual para una población de hasta 260 mil personas. Para esto cuenta con 3 líneas de proceso, la línea de tratamiento de agua, tratamiento de fangos y recuperación de energía. La línea de tratamiento de agua consta de pretratamientos (con rejas y tamices, así como un sistema de desarenado-desengrasado), tratamientos primarios (decantación primaria, recirculación de espumas flotantes y grasas, así como recirculación de fangos primarios); el tratamiento biológico (lodos activados, consta de 6 balsas de activación independientes); por último cuenta con decantación secundaria (de succión) y con el sistema de desinfección con hipoclorito. Después de estos tratamientos el agua es descargada a un afluente del río Tormes con una DBO a cinco días a 20 °C DBO<sub>5</sub><25

mg/L, sólidos suspendidos <35 mg/L, nitrógeno <10 mg/L y con una reducción de sólidos volátiles <45 %, cumpliendo perfectamente con la normatividad española (MAGRAMA, 2007).

También se aplicaron los procesos de fotólisis (UV-C) y fotocátalisis (UV-C/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) para la inactivación de bacterias *E. coli* y coliformes totales en efluentes EMTB de la Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR) del Ayuntamiento de Monleras, perteneciente a la Provincia de Salamanca, España, con coordenadas de ubicación geográfica 41°11'11.99"Norte, 6°14'04.21"Oeste. En la Figura 9, se muestra el sistema de tratamiento de sus aguas residuales municipales.



Figura 9. EDAR de Monleras, España. De izquierda a derecha: Tanque Imhoff, humedal de flujo subsuperficial vertical, humedal de macrófitos en flotación y humedal artificial.

En la EDAR de Monleras, España, se tratan las aguas residuales generadas por aproximadamente 250 habitantes. El tratamiento primario se realiza en un tanque Imhoff para la decantación de sólidos y digestión de materia orgánica. El tratamiento secundario se realiza con tres humedales: de flujo subsuperficial vertical, donde el agua percola verticalmente a través de un sustrato inerte de arenas y gravas; humedal horizontal de macrófitos en flotación con especies de plantas acuáticas y un humedal artificial para la captura de elementos minerales eutrofizantes (Arco-Alaínez, 2014).

### 5.1.2 Planta de Tratamiento de Aguas Residuales de Durango, México

Se inactivaron bacterias coliformes fecales en efluentes EMTB de la PTAR de Durango, México mediante los procesos de fotólisis y fotocátalisis con TiO<sub>2</sub> en un fotorreactor de cama dura (1/10 m<sup>2</sup>) bajo radiación solar natural (no simulada), la

planta se ubica en la parte Oriente de la Ciudad (Figura 10), sus coordenadas geográficas son 24°01'24" Norte y 104°36'39" Oeste.

Esta planta cuenta con en el tratamiento primario en que se utilizan sistemas de cribado así como mallas y tamices; posteriormente, mediante un cárcamo de bombeo el agua residual es transportada para iniciar con el tratamiento secundario, el cual se divide en 6 lagunas de oxidación cuyo tiempo de residencia total es entre 36 y 48 horas de aireación, proceso realizado con 341 módulos aireadores. Por último, en el tratamiento terciario al igual que en todas las PTAR's, el proceso de desinfección se realiza mediante la cloración.



Figura 10. Vista aérea de la PTAR sector Oriente de Durango, México. Cribado (-), Lagunas de oxidación (-) y cloración (-).

Después de que el agua residual es sometida al proceso de tratamiento, los efluentes tienen en promedio: DQO=120 mg/L, DBO en un periodo de incubación de 5 días a 20°C DBO<sub>5</sub>=25 mg/L, aceites y grasas=10.5 mg/L, sólidos suspendidos totales (SST)=33 mg/L y pH=7.5.

#### 5.1.2.1 Degradación de fenol y 2,5-Diclorofenol en modelos acuosos

En este sitio (PTAR sector Oriente de Durango) se realizaron tanto experimentos para la degradación de compuestos químicos orgánicos en modelos acuosos, así como los análisis químicos en laboratorio, las coordenadas geográficas se mencionan en la sección 5.1.2.

## 5.2 FOTORREACTORES

### 5.2.1 Fotorreactor UV con fotocatalizador UBE

Los experimentos para la inactivación de *E. coli* y coliformes totales en EMTB de las EDAR, tanto de Salamanca como de Monleras, España, se realizaron en un fotorreactor UV. En la Figura 11, se muestran los componentes del reactor piloto utilizado, que consta de un tanque reservorio de 200 L, una bomba de recirculación con 1 hp de potencia, un filtro de sólidos con tamiz de 50 micras, un rotámetro de la marca TecFluid, cuatro conos de acero inoxidable colocados longitudinalmente y rigidizados en su contorno externo con varillas del mismo material, que fijan en su estructura una malla de fibra de  $\text{SiO}_2$ , la cual soporta al catalizador de  $\text{TiO}_2$ , generando un sistema catalizador/soporte de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  (comercializado por la marca japonesa UBE) y a través del orificio que generan los conos se coloca, en su interior, una lámpara de descarga de vapor de mercurio a baja presión, con envoltura tubular de vidrio en formato estrecho T5, de la marca Philips, que emite radiación UV con un máximo de longitud de onda de 253.7 nm.

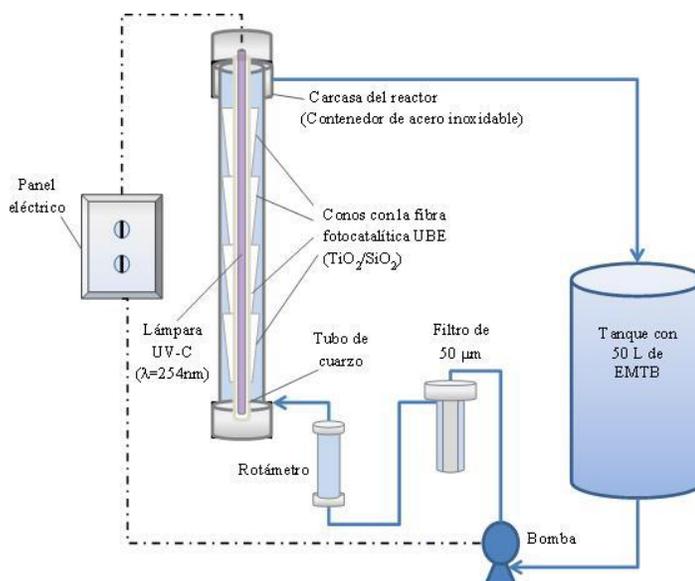


Figura 11. Esquema del fotorreactor UV con sección troncocónica, conteniendo la fibra fotocatalítica comercial UBE ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ), instalado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico del Agua (CIDTA), de la Universidad de Salamanca, España.

Asimismo se utilizó un termómetro digital (marca Crison, Modelo 638Pt), una autoclave (Certoclav, Modelo Multicontrol 18L), una campana de flujo laminar (marca Isocide), una estufa para uso constante a 37 °C (marca Memmer). También se utilizaron micropipetas (marca Eppendorf), material microbiológico estéril, puntillas de 1 mL, pipetas de 10 mL y recipientes de 250 mL, frascos con 90 mL de agua peptonada y tubos con tapa, conteniendo 9 mL de agua destilada estéril, así como Placas Petrifilm (3M) para el recuento de *E. coli* y coliformes totales.

## 5.2.2 Fotorreactor solar

### 5.2.2.1 Fotorreactor con placa plana de vidrio de 1/10 m<sup>2</sup> (0.30mx0.33m)

Los experimentos para la inactivación de coliformes fecales en EMTB de la PTAR “Oriente” de Durango, México se realizaron en un fotorreactor de cama dura bajo radiación solar natural (no simulada). El fotorreactor (Figura 12) consta de una estructura metálica que soporta un contenedor de acrílico donde se coloca una placa de vidrio esmerilado de 1/10 m<sup>2</sup> de superficie (0.30mx0.33m), usada como soporte del fotocatalizador TiO<sub>2</sub>.



Figura 12. Fotorreactor solar de placa plana empleado para la inactivación de coliformes fecales.

En el fondo del contenedor se coloca un recipiente con la muestra de EMTB; dentro del recipiente se deposita una bomba sumergible (marca BioPro Modelo H-331) calibrada a un flujo de 163 L/h, para impulsar el agua residual a través de una

manguera hasta la parte superior del contenedor de acrílico, lugar donde está posicionado un tubo con orificios distribuidos de manera uniforme, permitiendo al EMTB formar una capa delgada sobre la placa de vidrio y recolectarlo nuevamente en el recipiente mediante un sistema de desagüe, ubicado en la parte inferior del contenedor de acrílico y, de esta manera, recircular el EMTB durante el tiempo de experimentación. El fotorreactor fue ajustado a un ángulo de inclinación de 20° con el propósito de captar mayor radiación solar durante los experimentos. Se calculó el número de Reynolds para una sección no circular (Anexo 10.1.1) asegurando un flujo laminar ( $Re < 1000$ ) favoreciendo el contacto entre el EMTB y el  $TiO_2$  soportado en la placa de vidrio.

Las placas de vidrio esmerilado fueron usadas como soporte en los experimentos de fotólisis (sin  $TiO_2$ ) y fotocátalisis (con  $TiO_2$ ). Para fijar el  $TiO_2$  en la superficie de la placa de vidrio esmerilado se eligió el procedimiento de Stintzing (2003), preparando una solución acuosa con 200 mg de  $TiO_2$  y se disolvieron en 50 mL de agua destilada, posteriormente la solución fue distribuida sobre la superficie de vidrio mediante aspersión a una distancia aproximada de 15 cm, utilizando un compresor de aire (marca Oswald).

#### *5.2.2.2 Fotorreactor con placa plana de vidrio 1/100 m<sup>2</sup> (0.125m x 0.08m)*

Los experimentos para la actividad fotocatalítica de  $TiO_2$  comercial y sintetizado se realizaron en un fotorreactor como el que se describió en la sección 5.2.2.1. En este caso, utilizando placas de vidrio (Figura 13) con superficie 10 veces menor (0.125m x 0.08m). Para estos experimentos, las placas planas fueron ajustadas a una pendiente de 20°, manteniendo un flujo constante de 172 L/h y asegurando su operación (Anexo 10.1.2) bajo un régimen laminar ( $Re < 1000$ ).



Figura 13. Fotorreactor solar de placa plana (0.125mx0.08m), para la actividad fotocatalítica de  $\text{TiO}_2$ .

#### 5.2.2.3 Fotorreactor con placa plana de vidrio de $1 \text{ m}^2$ (1.25mx0.8m)

Los experimentos para la degradación de un compuesto organoclorado se realizaron en un fotorreactor de cama dura bajo radiación solar natural (no simulada), eligiendo como modelo el 2,5-Diclorofenol en solución acuosa. El fotorreactor es similar al mostrado en la sección 5.2.2.1 (Figura 14) con superficie 10 veces mayor, el cual soporta una placa plana de vidrio con área de contacto de  $1 \text{ m}^2$  (1.25mx0.80m).



Figura 14. Fotorreactor solar de placa plana (1.25mx0.8m), para la degradación de 2,5-Diclorofenol.

Para estos experimentos, la placa plana fue ajustada a dos diferentes pendientes ( $20^\circ$  y  $26^\circ$ ) con respecto a la horizontal, las cuales se encuentran cercanas a la latitud de la ciudad de Durango ( $24^\circ 01' 37'' \text{ N}$ ), manteniendo flujos constantes bajo

régimen laminar ( $Re < 1000$ ) de 355 L/h y 407 L/h. El agua es recogida al final de la placa por un sistema de desagüe y es llevada a un tanque de almacenamiento donde nuevamente es impulsada por medio de una bomba sumergible (BIOPRO, modelo H-450, China).

### 5.3 DESCRIPCIÓN DE LOS EXPERIMENTOS

#### 5.3.1 Inactivación de *E. coli* y coliformes totales

Se depositaron, por experimento, volúmenes de 50 L de EMTB de las EDAR's de Salamanca así como de Monleras, España, en el tanque de alimentación del reactor UV. Se accionó la bomba ajustando el flujo a 1000 L/h, durante 150 minutos y temperatura constante a 15 °C, la cual se controla mediante un refrigerante. Se llevaron a cabo los experimentos siguientes: Sin lámpara y sin fotocatalizador (SL/SF), sin lámpara y con fotocatalizador (SL/CF), fotólisis con lámpara UV-C y sin fotocatalizador (CL/SF) y fotocátalisis heterogénea con lámpara UV-C y fotocatalizador  $TiO_2/SiO_2$  (CL/CF). En los experimentos SL/SF y SL/CF se tomaron muestras de 100 mL a los tiempos 0, 5, 10, 15, 25, 60 y 150 minutos. En la fotólisis CL/SF y fotocátalisis heterogénea CL/CF, se muestreó a los tiempos 0, 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 35, 60 y 150 minutos. Para cada muestra adquirida de los distintos experimentos se contabilizaron las unidades formadoras de colonias de *E. coli* y coliformes totales por cada 100 mL (UFC/100 mL).

#### 5.3.2 Inactivación de coliformes fecales

El fotocatalizador utilizado para la inactivación de bacterias coliformes fecales en EMTB de la PTAR sector Oriente de Durango, México, fue  $TiO_2$  Degussa-P25 (marca Aeroxide). Para ajustar el pH de la muestra de EMTB se utilizó NaOH (marca Fermont) y  $HNO_3$  (marca Merck). El uso de  $H_2O_2$  al 30% fue como agente oxidante (marca Sigma-Aldrich). Se registraron los datos de radiación y temperatura horaria, proporcionados por la estación meteorológica de la Secretaría de Recursos Naturales y Medio Ambiente del estado de Durango (SRNyMA), utilizando un piranómetro (Global Water's, modelo WE300 Solar Radiation Sensor, EUA). Para medir la masa de fotocatalizador se empleó una balanza analítica marca OHAUS Modelo AP210S. El pH del EMTB se verificó con un potenciómetro de la marca

---

HACH Modelo sension 156. Los volúmenes de  $H_2O_2$  fueron medidos con una micropipeta de la marca Eppendorf Research plus (20-200  $\mu$ L).

Los experimentos para la inactivación de coliformes fecales en EMTB se realizaron bajo cuatro diferentes procesos fotoquímicos: (i) fotólisis solar, (ii) fotocátalisis (solar/ $TiO_2$ ), (iii) solar/ $H_2O_2$  y (iv) solar/ $TiO_2/H_2O_2$ . También se realizaron experimentos control en la oscuridad de todas las configuraciones para determinar el efecto de la radiación solar en la inactivación de coliformes fecales. Las placas de vidrio esmerilado se usaron sin  $TiO_2$  en los procesos de fotólisis (solar) y solar/ $H_2O_2$ , también con  $TiO_2$  en los procesos de fotocátalisis (solar/ $TiO_2$ ) y solar/ $TiO_2/H_2O_2$ . Los experimentos de inactivación se realizaron con 1 L de EMTB colectado en la PTAR Oriente de Durango, México, entre las 11:00 y 11:15 h, después se ajustó el pH al EMTB, se añadió la correspondiente dosis de  $H_2O_2$  y se recirculó el EMTB en el fotorreactor para su exposición a la radiación solar durante un tiempo de una hora, iniciando los experimentos entre las 12:00 y 12:15 h, tiempo local.

Para estudiar el efecto del pH en la inactivación de los coliformes fecales, se corrieron los experimentos de fotólisis (solar) y fotocátalisis (solar/ $TiO_2$ ) sin modificar el pH de la muestra de EMTB (7.5) así como a valores de pH iniciales de 3.5, 4, 4.5, 5, 9, 9.5, 10 y 10.5. Los experimentos solar/ $H_2O_2$  y solar/ $TiO_2/H_2O_2$  se realizaron para estudiar el efecto del pH y  $H_2O_2$ , ajustando primeramente el pH del EMTB a 3.5, 4.5, 7.5, 9.5 y sin modificarlo (7.5) para luego añadir dosis de 0, 1, 5 y 10 mM de  $H_2O_2$  llevando la muestra a un recipiente para su recirculación en el fotorreactor.

Durante los experimentos se tomaron 5 mL de muestra a los tiempos 0, 5, 15, 30 y 60 min. En el caso de los tratamientos fotoquímicos solar/ $H_2O_2$  y solar/ $TiO_2/H_2O_2$  también se tomaron muestras al tiempo  $t=1$  min de iniciado el tratamiento. Al final de los experimentos se midió el volumen restante de EMTB y su valor de pH. El cálculo del volumen de EMTB perdido por evaporación se determinó restando a 1 L el volumen final de muestra. El análisis de reactivación de los coliformes fecales fue evaluado después de cada tratamiento fotoquímico, manteniendo la mitad del volumen de muestra adquirida al final del experimento ( $t=60$  min) en la oscuridad

---

durante un tiempo de 24 h, posteriormente se hizo el análisis microbiológico determinando el NMP/100 mL de coliformes fecales.

### **5.3.3 Actividad fotocatalítica en placas de vidrio con TiO<sub>2</sub>**

#### *5.3.3.1 Síntesis de TiO<sub>2</sub> por el método sol-gel*

Se llevaron a cabo reacciones de hidrólisis y condensación para la síntesis de TiO<sub>2</sub> por el método de sol-gel, utilizando isopropóxido de titanio (IPT) y tetrabutóxido de titanio (TBT) como precursor (Fluka Analytical Sigma-Aldrich), alcohol etílico (EtOH) al 99 % (Fermont, México) y agua destilada (HYCEL, México), con relación molar precursor:EtOH:H<sub>2</sub>O de 1:1:110 (Sheng *et al.*, 2008). La preparación del sol se hizo por reacción de hidrólisis en un recipiente con agitador magnético (Barnstead, EUA), ajustando el pH con un potenciómetro (HACH, modelo Sension 156, EUA) entre 1 y 2 con ácido nítrico (Merck, México) durante la agitación. El gel se obtuvo mediante reacción de condensación del sol en una mufla (NEY, modelo 2-525, EUA) a 100°C, durante 4h y dejando secar, posteriormente, a temperatura ambiente (25°C) durante 24h.

La impregnación se realizó depositando 20 mL de gel de TiO<sub>2</sub> sobre placas planas de vidrio (12.5cm x 8cm) por el método de aspersion directa (Stintzing, 2003), utilizando un compresor (Oswald, motor Siemens, México), sometiendo las placas, posteriormente, a un tratamiento térmico durante 4h a 500 °C, en la mufla antes descrita y realizando, en forma paralela, un procedimiento similar de impregnación de 20 mL de gel de TiO<sub>2</sub> sobre una placa plana de vidrio de idénticas dimensiones, a temperatura ambiente (25 °C); teniendo 2 placas con TiO<sub>2</sub> a base de precursor IPT y otras 2 placas a base del precursor TBT. Se obtuvo otra serie de 2 placas de vidrio con iguales características de tratamiento térmico (25 y 500 °C), preparando una solución con TiO<sub>2</sub> comercial de la marca J.T. Baker, para posteriormente impregnarla sobre las placas, logrando una concentración de 2 g/m<sup>2</sup> (Stintzing, 2003).

#### *5.3.3.2 Caracterización del TiO<sub>2</sub>*

Se realizó un análisis cristalográfico por difracción de rayos X (DRX), utilizando un difractómetro (PANalytical X'Pert powder X-ray diffractometer, EUA), con el propósito

---

de corroborar la presencia de  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa o rutilo. A la placa que presentó mayor actividad fotocatalítica (sección 5.3.3.3), también se le realizó un análisis morfológico para determinar el tamaño de partícula, utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés) marca JEOL, modelo JSM-7401F, Japón.

### 5.3.3.3 Experimentación para las actividades fotocatalíticas

Se eligió fenol en solución acuosa como modelo para el estudio de actividades fotocatalíticas en placas de vidrio con el  $\text{TiO}_2$ . Los experimentos consistieron en la recirculación de una solución de fenol (1 L) a una concentración de 94.11 mg/L durante 90 minutos, tomando muestras a este tiempo de reacción para determinar el porcentaje de degradación.

## 5.3.4 Degradación de un compuesto organoclorado

### 5.3.4.1 Degradación de 2,5-Diclorofenol

Se llevaron a cabo experimentos de degradación de 2,5-DCF (Aldrich, CAS:583-78-8, EUA) en solución acuosa, considerando la concentración inicial ( $C_0$ ) de 2,5-DCF como covariable experimental, siendo ésta de aproximadamente 90 mg/L. Se prepararon 2.5 L de soluciones de 2,5-DCF utilizando agua desionizada (MAPLA, México) para su degradación, tanto por fotólisis como por fotocatalisis heterogénea, utilizando un reactor solar con placa plana de vidrio de  $1\text{m}^2$  (1.25m x 0.80m) para ambos casos, y empleando  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador, obtenido por el método sol-gel (descrito en la sección 5.3.3.1) y TBT como precursor, sin previo tratamiento térmico. Las placas se impregnaron con  $200\text{ mL/m}^2$  de sol-gel sobre la placa de vidrio (Stintzing, 2003) y se secaron durante 24h a temperatura ambiente (25 °C).

Se corrieron experimentos recirculando 2.5 L de solución acuosa de 2,5-DCF sobre la placa plana de vidrio del reactor solar (fotólisis), o impregnada con  $\text{TiO}_2$  (sol-gel), estudiando el efecto de ángulos de pendiente de 20° y 26°, de las velocidades de flujo (355 L/h y 407 L/h), y en condiciones de baja (10:00 horas) y alta intensidad (14:00 horas) de radiación solar. La recirculación de la solución se realizó durante 60 minutos, tomando volúmenes de muestra de 3mL cada 15min, incluyendo el tiempo

cero y hasta 60min; también se calculó el volumen de muestra evaporada restando a 2.5 L (volumen inicial) el volumen final. Se registraron los datos de radiación y temperatura horaria, proporcionados por la estación meteorológica de la Secretaría de Recursos Naturales y Medio Ambiente del estado de Durango (SRNyMA), utilizando un piranómetro (Global Water's, modelo WE300 Solar Radiation Sensor, EUA).

## 5.4 ANÁLISIS EN EL LABORATORIO

### 5.4.1 Análisis microbiológicos

#### 5.4.1.1 Unidades Formadoras de colonias (UFC) de *E. coli* y coliformes totales

Para el recuento de *E. coli* y coliformes totales se utilizaron Placas Petrifilm de la marca 3M, las cuales contienen nutrientes de Bilis Rojo Violeta (VRB), un agente gelificante soluble en agua fría, un indicador de actividad Glucoronidasa y un tinte indicador que facilita la enumeración de las colonias. Las muestras de 100 mL se depositaron en recipientes esterilizados y se llevaron a la campana de flujo laminar, preparando, bajo condiciones estériles, diluciones 1/10 (10 mL de muestra y 90 mL de agua peptonada) y 1/100 (1 mL de la dilución 1/10 en 9 mL de agua destilada estéril). Se inoculó por duplicado 1 mL, tanto de la muestra como de las diluciones, en Placas Petrifilm 3M para recuento de *E. coli* y coliformes totales. Se introdujeron las placas en la estufa, previamente ajustada a 37 °C. Después de 24-48 h se observó el crecimiento y se hizo un conteo visual de las unidades formadoras de colonias en las placas a los respectivos tiempos.

#### 5.4.1.2 Número más probable (NMP) de coliformes fecales

Para llevar a cabo los análisis microbiológicos en las pruebas experimentales para la inactivación de bacterias coliformes fecales en la PTAR "Oriente" de Durango, México, se utilizó agua destilada (marca Hycel) y medio de cultivo EC (marca BD Difco). El equipo necesario fue: micropipetas Eppendorf Research plus (de 100-1000 µL y 1-10 mL), autoclave (marca All American Modelo 25X) para esterilizar tubos con

---

medio de cultivo y agua destilada estéril como medio de dilución, una campana de flujo laminar marca Labconco y un baño María marca Precision Scientific.

Todas las muestras de los experimentos obtenidas a los diferentes tiempos fueron analizadas determinando el número más probable (NMP) de coliformes fecales de acuerdo a la Norma Mexicana NMX-AA-42-1987 (Secretaría de Economía, 1987). Una serie de tres tubos secuenciales con medio EC fue inoculada directamente de las muestras a los diferentes tiempos. También una serie de cinco diluciones fueron preparadas usando tubos con agua destilada estéril y se inocularon una serie de tres tubos secuenciales con medio EC para cada dilución. Los tubos fueron posicionados en el baño maría a 44 °C durante 24-48 h, posteriormente se contabilizaron los tubos positivos en cada dilución y mediante tablas de número más probable se realizó el cálculo del NMP/100mL de coliformes fecales para cada muestra analizada.

## **5.4.2 Análisis químicos**

### *5.4.2.1 Determinación de mg/L de fenol*

Se realizó una curva de calibración (Anexo 10.5) preparando soluciones estándar a 1, 20, 40, 60, 80 y 100 mg/L de fenol para su lectura de absorbancia a una longitud de onda de 270 nm (de acuerdo con la Ley de Beer-Lambert) empleando un espectrofotómetro (HACH, modelo DR5000, EUA). Se graficaron los datos y mediante la ecuación de la recta se encontró la relación entre la concentración de fenol (eje x) y la absorbancia (eje y).

La concentración de fenol, inicial y final, se obtuvo leyendo la absorbancia a 270 nm de las muestras recolectadas a los tiempos 0 y 90 minutos; posteriormente, mediante la ecuación de la curva de calibración se determinó la concentración (mg/L) de dicho compuesto. La placa de vidrio que presentó mayor actividad fotocatalítica fue seleccionada de acuerdo al experimento que mostró mayor porcentaje de degradación.

### *5.4.2.2 Demanda Química de Oxígeno (DQO)*

Se determinó el grado de mineralización de 2,5-DCF, dando seguimiento con el parámetro DQO, utilizando el método de digestión (HACH, 2000) en un

---

espectrofotómetro (HACH, modelo DR2010, EUA), colocando 2 mL de muestra, obtenida a los diferentes tiempos de las pruebas de degradación, en viales HACH. Después de su agitación y digestión durante 2 horas a 120 °C, se dejaron enfriar a temperatura ambiente, se leyó la absorbancia a 620 nm obteniendo por este método la magnitud de DQO a cada tiempo de muestreo.

## 5.5 ANÁLISIS DE DATOS

### 5.5.1 Análisis cinético

#### 5.5.1.1 Inactivación de bacterias coliformes

Se determinaron los parámetros cinéticos ( $n, \tau, k_{FT}, k_{FC}$ ) de inactivación de bacterias *E. coli*, coliformes fecales y coliformes totales, para los procesos de fotólisis y fotocátalisis, determinando el orden de la reacción de inactivación ( $n$ ), la vida media ( $\tau$ ), la constante de velocidad de la reacción fotolítica ( $k_{FT}$ ) de inactivación de bacterias coliformes, así como la constante de velocidad de la reacción fotocatalítica ( $k_{FC}$ ) para el proceso de inactivación *E. coli*, coliformes fecales y coliformes totales, a través de la cinética formal de inactivación de microorganismos, en donde los valores de las constantes están influenciados por la magnitud del pH, la temperatura, el fotocatalizador, dosis de agente oxidante y la intensidad de radiación.

Se comprobó orden de reacción uno (Kuhn y Försterling, 2000) por el método gráfico lineal ( $\ln X$  vs  $t$ ), donde  $t$  es el tiempo al cual se inactivan las bacterias y  $X=UFC/100$  mL de *E. coli* y coliformes totales o bien,  $X=NMP/100$  mL de coliformes fecales que corresponden a las unidades formadoras de colonias y al número más probable al tiempo  $t$ , encontrando el coeficiente de determinación ( $R^2$ ) para cada caso y, de esa manera, confirmar tanto el orden de la reacción de inactivación de bacterias coliformes ( $n$ ), como la magnitud de la constante de velocidad de inactivación de esas bacterias. La vida media se obtuvo de acuerdo a la ecuación (25) (Bekbölet, 1997):

$$\tau = \frac{1}{k} \ln(2) \quad (25)$$

Donde  $\tau$  representa la vida media y  $k$  la constante de velocidad de inactivación de bacterias coliformes (*E.coli*, fecales o totales) tanto por fotólisis como por fotocatalisis.

### 5.5.1.2 Degradación de 2,5-Diclorofenol

Para determinar la cinética de degradación fotocatalítica de 2,5-DCF en solución acuosa sobre  $\text{TiO}_2$ , a partir de TBT como precursor, utilizando un reactor de placa plana de  $1 \text{ m}^2$ , se siguió el procedimiento de la sección 5.5.1.1, obteniendo en este caso la constante operacional  $k_{op}$  y la constante fotolítica  $k_f$  para diferenciar entre microorganismos y compuestos orgánicos.

Como los experimentos se realizaron en condiciones de baja (10:00 horas) y alta intensidad (14:00 horas) de radiación solar, se calcularon las energías de activación de acuerdo a la ecuación (24), tomando en consideración las constantes operacionales respecto a las distintas temperaturas horarias ( $k_{op1}$  a  $T^\circ_1$  y  $k_{op2}$  a  $T^\circ_2$ ).

## 5.5.2 Análisis estadístico

### 5.5.2.1 Diseño factorial 2x2 con covariable y mediciones repetidas

Para el estudio de la inactivación de bacterias *E. coli* y coliformes totales en EMTB de la EDAR de Salamanca, España, se realizó un diseño factorial 2x2 con covariable y mediciones repetidas, el modelo general se muestra en la ecuación (26) y el modelo para cada tiempo de reacción ( $i$ ), en la ecuación (27).

$$y_{ijkl} = \mu + t_i + t_i P_{ij} + t_i B_k + t_i P_j B_k + a t_i \theta + \varepsilon_{ijkl} \quad (26)$$

$$y_{ijkl} = \mu + P_i + B_j + P_i B_j + a \theta + \varepsilon_{ijkl} \quad (27)$$

En donde  $y$  son las unidades UFC,  $\mu$  es la media general,  $t$  es el tiempo,  $P$  representa el tipo de PAO con los niveles fotólisis y fotocatalisis,  $B$  son las bacterias con los niveles *E. coli* y coliformes totales,  $a$  corresponde al coeficiente de regresión de la covariable,  $\theta$  representa la covariable UFC/100 mL iniciales de bacterias,  $\varepsilon$  indica el error y  $l$  es el número de repeticiones. Se realizó un ANOVA al diseño factorial 2x2 con covariable y mediciones repetidas usando el paquete estadístico

SAS system for windows 9.0 (SAS 2002-2005), para encontrar las diferencias significativas  $p < 0.05$  ( $\alpha = 5\%$ ) entre los factores, las covariables y sus interacciones.

#### 5.5.2.2 Diseño factorial 2x4x4 con covariables

Para el estudio de la inactivación de bacterias coliformes fecales en EMTB de la PTAR "Oriente" de Durango, México, se realizó un diseño factorial 2x4x4 con covariables representado por la ecuación (28). El modelo incluye 3 factores y cuatro covariables así como las diferentes interacciones.

$$y_{ijkl} = \mu + A_i + B_j + C_k + \theta + \beta + \gamma + \eta + AB_{ij} + AC_{ik} + A_i\beta + A_i\eta + A_i\alpha + AC_{jk} + ABC_{ijk} + AB_{ij}\beta + AC_{ik}\beta + ABC_{ijk}\beta + \varepsilon_{ijkl} \quad (28)$$

Donde  $y_{ijkl}$  es la variable de respuesta, siendo el NMP/100 mL de coliformes fecales de la muestra conservada en la oscuridad durante 24 h,  $\mu$  y  $\varepsilon_{ijkl}$  es la media general y el error del modelo respectivamente. Los factores fueron el proceso fotoquímico ( $A_i$ ) con niveles fotólisis o fotocátalisis, el factor pH ( $B_j$ ) con niveles 3.5, 4.5, 7.5 y 9.5, el tercer factor fue la dosis de  $H_2O_2$  ( $C_k$ ) con niveles de 0, 1, 5 y 10 mM. Las covariables fueron la radiación solar ( $\beta$ ), la temperatura ( $\gamma$ ), el volumen de EMTB evaporado ( $\eta$ ) y la concentración inicial de coliformes fecales ( $\theta$ ) en el experimento (NMP/100 mL al  $t=0$  min).

Se realizó un ANOVA al diseño factorial 2x4x4 con covariables usando el paquete estadístico SAS system for windows 9.0 (SAS 2002-2005), para encontrar las diferencias significativas  $p < 0.05$  ( $\alpha = 5\%$ ) entre los factores, las covariables y sus interacciones. Se obtuvieron gráficas de superficie de respuesta en el programa Statistica 7 for Windows (StatSoft, 1984-2004), encontrando dosis de  $H_2O_2$  y valores de pH óptimos en la inactivación de coliformes fecales en muestras de EMTB.

#### 5.5.2.3 Diseño factorial $2^3$ con covariables y mediciones repetidas

Para el estudio de la degradación de 2,5-DCF en solución acuosa, se realizaron dos diseños factoriales  $2^3$  con covariables y mediciones repetidas, teniendo para cada modelo, las variables de respuesta: DQO (mg/L) y la concentración (mg/L) de 2,5-DCF determinada a 280 nm. También se realizaron dos diseños factoriales  $2^3$  con

covariables, teniendo para cada modelo las variables de respuesta: porcentajes de degradación en función de la DQO (mg/L) y de la concentración (mg/L) de 2,5-DCF determinada a 280 nm. Se utilizaron 3 factores, cada uno con 2 niveles: factor ángulos de inclinación (niveles 20° y 26°), factor flujos (niveles 355 L/h y 407 L/h) y factor procesos (niveles fotólisis y fotocátalisis). Las covariables fueron radiación solar, temperatura, evaporación y concentración inicial de 2,5-DCF. El modelo general se muestra en la ecuación (29) y el modelo para cada tiempo de reacción ( $i$ ), en la ecuación (30).

$$y_{ijklm} = \mu + tP_{il} + tQ_{jl} + tA_{kl} + \theta + \beta + \gamma + \eta + tPQ_{ijl} + tPA_{ikl} + tQA_{jkl} + P_i\beta + P_i\gamma + P_i\eta + tPQA_{ijkl} + PQ_{ij}\beta + PA_{ik}\beta + PQA_{ijk}\beta + \varepsilon_{ijklm} \quad (29)$$

$$y_{ijkl} = \mu + P_i + Q_j + A_k + \theta + \beta + \gamma + \eta + PQ_{ij} + PA_{ik} + P_i\beta + P_i\theta + P_i\eta + QA_{jk} + PQA_{ijk} + PQ_{ij}\beta + PA_{ik}\beta + PQA_{ijk}\beta + \varepsilon_{ijkl} \quad (30)$$

Donde  $y_{ijklm}$  son las variables de respuesta,  $\mu$  es la media general del modelo,  $P_i$  es el proceso (Fotólisis y Fotocátalisis),  $Q_j$  es el flujo (355 y 407L/h),  $A_k$  es el ángulo de inclinación del reactor (20 y 26°),  $\theta$  es la concentración inicial,  $\beta$  es la intensidad de radiación solar,  $\gamma$  es la temperatura,  $\eta$  es la evaporación,  $\varepsilon_{ijkl}$  es el error y  $t$ , representa el tiempo. Se realizó un ANOVA al diseño factorial  $2^3$  con covariables y mediciones repetidas usando el paquete estadístico SAS system for windows 9.0 (SAS, 2002-2005), para encontrar las diferencias significativas  $p < 0.05$  ( $\alpha = 5\%$ ) entre los factores, las covariables y sus interacciones.

#### 5.5.2.4 Comparación de constantes de velocidad

La comparación de las constantes cinéticas de inactivación de bacterias coliformes en EMTB y la degradación de 2,5-DCF en solución acuosa, se realizó mediante la prueba t- Student (Montgomery, 1984) (ecuación 31), obteniendo los parámetros en el paquete estadístico Statistica 7

$$t_s = \frac{(k_1 - k_2)}{\sqrt{\frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2}}} \quad (31)$$

Donde  $t_s$  representa el estadístico de la prueba t-Student,  $k_1$  y  $k_2$  son las constantes de velocidad de reacción a comparar,  $\sigma_1^2$  y  $\sigma_2^2$  las respectivas varianzas y  $n_1$  y  $n_2$ , el número de observaciones.

## VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.1 INACTIVACIÓN DE BACTERIAS COLIFORMES

#### 6.1.1 Inactivación de *E. coli* y coliformes totales

##### 6.1.1.1 Recuento de *E. coli* en experimentos con EMTB de la EDAR de Salamanca, España en ausencia de radiación UV

La Figura 18, muestra placas Petrifilm 3M para el análisis de UFC/100 mL de *E. coli* y coliformes totales después de la inoculación y de transcurridas las 24-48 h a 37 °C. Durante el tiempo cero (Figura 15a), a los 5 minutos (Figura 15b), a los 10 minutos (Figura 15c) y a los 15 minutos de experimentación (Figura 15d) la formación de UFC/100 mL de estas bacterias se mantuvo prácticamente sin variación.

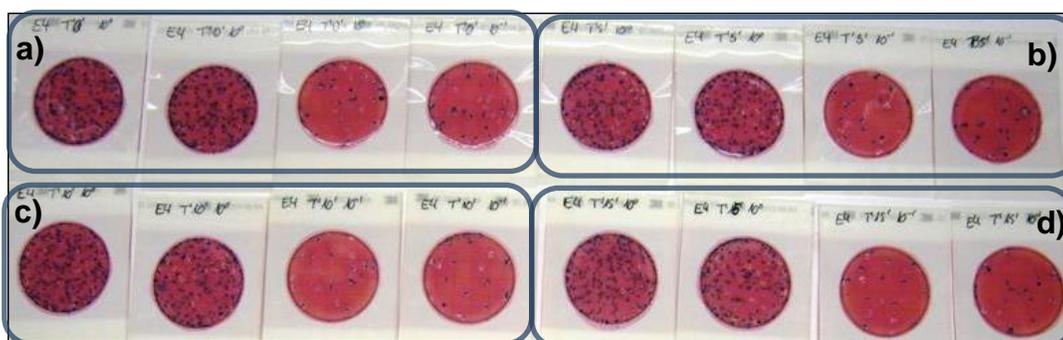


Figura 15. Placas Petrifilm 3M con crecimiento de bacterias *E. coli* y CT para experimentos con filtro de 50 micras y conos ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ), en ausencia de radiación UV, con diluciones  $10^0$  y  $10^{-1}$ . a) Tiempo 0 (bacterias iniciales), b) 5, c) 10 y d) 15 minutos.

Lo anterior se debe a que los experimentos realizados sólo con el filtro de 50 micras, así como con filtro de 50 micras y conos, conteniendo el fotocatalizador UBE, el cual consta, a su vez, de la malla catalizador-soporte ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ), en ausencia de luz UV no presentaron efecto en la inactivación de bacterias *E. coli* y coliformes totales (durante los primeros 15 minutos de recirculación), debido a que la luz UV es necesaria para la activación del  $\text{TiO}_2$  y consecuentemente para la formación de radicales  $\text{OH}^\bullet$  encargados de dañar la pared celular de las bacterias. Esta suposición se confirma en el Cuadro 5 (para el orden exponencial de bacterias *E. coli*), donde se

muestran las UFC/100 mL de *E. coli* para los experimentos realizados con filtro de 50 micras, así como con filtro de 50 micras y conos con el catalizador-soporte ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ), ambos en ausencia de luz UV-C y con un tiempo de recirculación continua de EMTB en el reactor de hasta 60 min.

Cuadro 5. Recuento de bacterias *Escherichia coli* en experimentos realizados en ausencia de luz (UV-C) en EMTB de la EDAR de Salamanca, España.

Tiempo (min)	Filtro 50 $\mu\text{m}$ (SL/SF) <sup>a</sup>	Conos ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ) y Filtro 50 $\mu\text{m}$ (SL/CF) <sup>b</sup>
	<i>E. coli</i>	<i>E. coli</i>
	(UFC/100 mL) x 10 <sup>4</sup>	
0	2.50	2.50
5	2.40	2.55
10	2.55	1.60
15	2.75	1.75
25	2.55	2.40
60	1.80	1.80

Condiciones: Volumen (50 L), caudal (1000 L/h) y temperatura constante (15 °C)

(SL/SF)<sup>a</sup>: Sin lámpara UV-C y sin fotocatalizador UBE ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ )

(SL/CF)<sup>b</sup>: Sin lámpara UV-C y con fotocatalizador UBE ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ )

Puede observarse que la unidad exponencial de UFC/100 mL se mantuvo en el orden de  $10^4$  para los experimentos realizados durante los primeros 60 min para *E. coli* (cuyo tamaño es de  $0.5 \times 2 \mu\text{m}$ ), lo que demuestra que el filtro de 50 micras por sí solo, así como el conjunto de filtro de 50 micras y conos en el reactor, no reducen el orden inicial de bacterias ( $10^4$ ) en ausencia de luz y en tiempos cortos de recirculación de EMTB, por lo tanto, su participación mecánica en el reactor no influye en la inactivación de bacterias durante los primeros 25-30 min de recirculación, después de lo cual, podría existir una influencia de la malla sobre el número de bacterias debido a una posible adherencia en su superficie, pero no una cantidad suficiente de bacterias para influir sobre el orden ( $10^4$ ) de las mismas.

#### 6.1.1.2 Inactivación de bacterias *E. coli* y coliformes totales por fotólisis (UV-C) y por fotocátalisis (UV-C/ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ) en experimentos con EMTB de las EDAR de Salamanca y Monleras, España

La inactivación de bacterias *E. coli* y coliformes totales en EMTB de la EDAR de Salamanca, España por fotólisis (UV-C) y por fotocátalisis (UV-C/ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ),

aumentó con la presencia de radiación UV-C disminuyendo los tiempos de reacción. Una apreciación de la disminución de las UFC/100 mL en placas Petrifilm se muestra en la Figura 16, a los tiempos de experimentación 0, 1, 3, 5, 10 y 15 min, realizando la inoculación directa sin dilución de la muestra. La variación de las bacterias (*E. coli* y coliformes totales) en las placas se observa a partir de los 3 min de reacción, a los 15 min se tienen menos de 5 UFC y al siguiente tiempo de muestreo que fue a los 20 min, el recuento de UFC de bacterias coliformes fue cero.

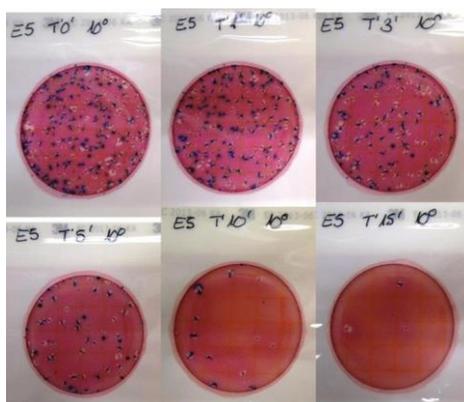


Figura 16. Placas Petrifilm 3M con crecimiento de bacterias *E. coli* y coliformes totales en EMTB de la EDAR de Salamanca, España para experimentos con filtro de 50 micras y conos ( $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ), en presencia de radiación UV-C, a los tiempos, 0 (bacterias iniciales), 1, 3, 5, 10 y 15 minutos.

En el Cuadro 6, se muestran las unidades UFC/100 mL de *E. coli* y coliformes totales de los experimentos de inactivación por fotólisis (UV-C) y por fotocátalisis heterogénea (UV-C/ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ), realizados con EMTB de la EDAR de Salamanca, España. Como se observa en este cuadro, las diferencias entre las UFC/100mL de bacterias iniciales, a un tiempo  $t_0$ , para *E. coli* y coliformes totales, se mantienen en el orden exponencial de  $10^4$  y como se discute en la sección 6.5.1, se consideran las UFC/100 mL de bacterias iniciales como una covariable en el análisis estadístico. Se inactivaron el total de bacterias *E. coli* y coliformes totales mediante fotólisis y fotocátalisis en tiempos cortos de reacción (Cuadro 6).

Como puede observarse, independientemente de que los experimentos se llevaron hasta los 150 min de reacción, el tiempo máximo en el cual aún se detectan bacterias

en las muestras de EMTB fue a los 20 min de iniciada la reacción por fotocatalisis, alcanzando todavía mejores tiempos por fotólisis, para la cual aún se detectan bacterias de *E. coli* a los 7 min y de coliformes totales a los 10 min de iniciada la reacción.

Cuadro 6. Recuento de bacterias *Escherichia coli* y coliformes totales en experimentos en EMTB de la EDAR de Salamanca, España, para fotólisis (UV-C) y para fotocatalisis (UV-C/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>).

Tiempo (min)	Fotólisis <sup>a</sup>				Fotocatalisis <sup>b</sup>			
	Experimento 1		Experimento 2		Experimento 1		Experimento 2	
	<i>E. coli</i>	CT <sup>c</sup>	<i>E. coli</i>	CT <sup>c</sup>	<i>E. coli</i>	CT <sup>c</sup>	<i>E. coli</i>	CT <sup>c</sup>
	(UFC/100 mL)							
0	15500	52000	14500	60000	23500	70000	13500	42000
1	7000	32000	10000	43500	20000	54500	5000	38500
3	3000	16500	6000	23000	6000	25000	4000	19000
5	500	2000	2500	5500	4000	7500	2500	3500
7	300	1400	1200	2050	2600	5700	1000	2500
10	0	500	450	1000	500	3000	500	1350
15	0	0	200	250	50	300	200	350
20	0	0	0	0	0	0	50	100
35	0	0	0	0	0	0	0	0
60	0	0	0	0	0	0	0	0
150	0	0	0	0	0	0	0	0

Condiciones: Volumen (50 L), caudal (1000 L/h) y temperatura constante (15 °C)

Experimento 1: Experimentos iniciales de *E. coli* y CT<sup>c</sup> para fotólisis y fotocatalisis

Experimento 2: Repetición de experimentos de *E. coli* y CT<sup>c</sup> para fotólisis y fotocatalisis

Fotólisis<sup>a</sup>: Con lámpara UV-C

Fotocatalisis<sup>b</sup>: Con lámpara UV-C y fotocatalizador UBE (TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>)

CT<sup>c</sup>: Coliformes totales.

En el Cuadro 7, se muestran las unidades UFC/100 mL de *E. coli* y coliformes totales de los experimentos de inactivación por fotólisis (UV-C) y por fotocatalisis heterogénea (UV-C/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>), realizados con EMTB de la EDAR de Monleras, España. Como se observa en este cuadro, las diferencias entre las UFC/100mL de bacterias iniciales, a un tiempo t<sub>0</sub>, para *E. coli* y coliformes totales, se mantienen en el orden exponencial similar a la concentración inicial de bacterias iniciales durante los experimentos en EMTB de la EDAR de Salamanca, España.

Se inactivaron el total de bacterias *E. coli* y coliformes totales en tiempos máximos entre 15-20 min mediante fotocatalisis así como en tiempos mínimos entre 15-20 min

por fotólisis (Cuadro 7). El proceso de fotólisis presentó menores tiempos de inactivación tanto para EMTB de la EDAR de Salamanca como de Monleras, España comparado con el fotocatalizador UBE en presencia de radiación UV-C. Sin embargo, en los experimentos para la inactivación de *E. coli* y coliformes totales en EMTB de la EDAR de Monleras se presentó la menor concentración inicial (fotólisis) y la mayor concentración inicial de bacterias (fotocatálisis), siendo la composición del EMTB al momento de recolectar la muestra la posible causa de las diferencias en los tiempos de inactivación total de *E. coli* y coliformes totales; ya que en las aguas reales no es posible controlar ni la carga bacteriana ni los niveles de agentes químicos, como nitratos o fosfatos, causantes de inhibición en los procesos de oxidación avanzada.

Cuadro 7. Recuento de *E. coli* y coliformes totales con presencia de luz UV en EMTB de la EDAR de Monleras, España.

Tiempo (min)	Fotólisis <sup>a</sup>		Fotocatálisis <sup>b</sup>	
	<i>E. coli</i>	CT <sup>c</sup> (UFC/100 mL)	<i>E. coli</i>	CT <sup>c</sup>
0	10500	37000	46000	111500
1	6500	24000	32500	74500
3	3000	5000	17000	45500
5	1000	3000	5500	14000
7	850	1150	4500	11400
10	150	300	3250	7500
15	0	0	1000	1000
20	0	0	0	0
35	0	0	0	0
60	0	0	0	0
150	0	0	0	0

Condiciones: Volumen: 50 L y Temperatura constante: 15 °C.

<sup>a</sup>Con lámpara UV. <sup>b</sup>Con lámpara UV y TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. <sup>c</sup>Coliformes totales.

Es importante considerar que la reutilización del agua tratada de EMTB en las EDAR de Salamanca y Monleras, España, se ajusta al cumplimiento de la normatividad española establecida en el Real Decreto RD 1620/2007 (MAGRAMA, 2007), con referencia a *E. coli*, con el cual cumplen los resultados mostrados en los Cuadros 6 y 7, tanto por fotólisis como por fotocátalisis UBE (TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>). También es importante resaltar que los procesos, tanto de fotólisis como de fotocátalisis heterogénea

utilizada en este trabajo, presentan la ventaja sobre el uso de la fotocatalisis homogénea, la cual consiste en el ahorro en tiempo y en costos para la implementación de un tratamiento posterior en la separación del  $\text{TiO}_2$  del agua tratada, como también lo reportan otros autores (Malato *et al.*, 2009).

Los resultados obtenidos en la inactivación de *E. coli* en EMTB tanto de la EDAR de Salamanca como de Monleras, España, son consistentes con los reportados por Benabbou *et al.* (2007), quienes inactivaron *E. coli* con los sistemas UV-A/ $\text{TiO}_2$ , UV-B/ $\text{TiO}_2$  y UV-C/ $\text{TiO}_2$ , y fotólisis bajo esos dominios de UV (UV-A, UV-B y UV-C) sin  $\text{TiO}_2$ , reportando mayor inactivación de *E. coli* en los dominios de UV-C en ausencia de fotocatalizador y, al igual que en el presente trabajo, no se observó crecimiento bacteriano alguno para los experimentos realizados con la sola radiación UV-C. Los niveles de concentración de bacterias preparados por esos autores fueron entre  $10^5$ - $10^6$  y  $10^7$ - $10^8$  UFC/mL, utilizando soluciones acuosas con volumen de 20 mL, la inactivación fue observada a los 20 min de iniciada la reacción, encontrando que el efecto letal al utilizar UV-C/ $\text{TiO}_2$  fue mayor al obtenido con UV-A/ $\text{TiO}_2$  en la inactivación de bacterias. En el presente trabajo, el volumen experimental seleccionado de agua residual de EMTB fue de mayores proporciones (50 L), bajo un caudal de 1000 L/h y las UFC iniciales fueron contabilizadas en el orden de  $10^4$ /100 mL, obteniendo que la fotólisis por radiación UV-C tuvo mayor efecto en la inactivación de bacterias *E. coli* y coliformes totales que el sistema UV-C/ $\text{TiO}_2$ / $\text{SiO}_2$  por fotocatalisis, lo que es congruente, también, con lo establecido por Marugán *et al.* (2008), quienes reportaron como poco eficiente la relación catalizador-soporte ( $\text{TiO}_2$ / $\text{SiO}_2$ ) en el proceso de inactivación de *E. coli* en suspensión con fotocatalisis homogénea, debido a la dificultad que presenta el contacto de la bacteria con la superficie de  $\text{TiO}_2$ .

En el caso de la inactivación de coliformes totales, los resultados son congruentes con lo reportado por Paleologou *et al.* (2007), quienes trabajaron con EMTB de la PTAR de Chania, Grecia, inactivando *E. coli* y coliformes totales con el uso de radiación UV-A, UV-A/ $\text{TiO}_2$  y UV-C, para lo cual reportan la emisión UV-C como la más efectiva al inactivar el 99.99 % de coliformes totales en 30 min y el 100% en 60

---

minutos; mientras que con el proceso UV-A/TiO<sub>2</sub> alcanzaron la inactivación del 99.99 % de coliformes totales en 120 min y el 100% en 240 min, mostrando nula eficiencia de inactivación con el proceso de fotólisis (con UV-A), reportando menores tiempos de inactivación e importancia de procesos en orden de eficiencia: UV-C>UV-A/TiO<sub>2</sub>>UV-A.

La inactivación de bacterias *E. coli* y coliformes totales por fotólisis y fotocatalisis, sigue un mecanismo distinto. La fotólisis con radiación UV-C para la desinfección de bacterias presentes en agua y en aguas residuales, se debe a que los fotones emitidos en esta región de radiación son absorbidos por el ADN de los de las bacterias coliformes, causando daño genético que reduce la reproducción bacteriana, tal y como lo reportan algunos autores (Marugán *et al.*, 2008). En el caso particular de este trabajo, al utilizar el fotocatalizador UBE (sistema de conos catalizador-soporte TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>) es posible que se genere un “efecto pantalla” en el trayecto de la emisión de los rayos bajo una longitud de onda de 254 nm, protegiendo a la bacteria de la radiación UV-C, tal y como lo describen otros autores (Benabbou *et al.*, 2007; Paleologou *et al.*, 2007).

Por otra parte, la inactivación de las bacterias *E. coli* y coliformes totales mediante el proceso de fotocatalisis se lleva a cabo, primeramente, con la generación de radicales OH<sup>•</sup>, los cuales atacan la membrana de la bacteria causando un efecto de estrés oxidativo sin alcanzar su completa inactivación, provocando mecanismos de resistencia mediante autodefensa y autoreparación. Posteriormente, la bacteria es gradualmente oxidada con el transcurso de la reacción, hasta alcanzar la perforación de la membrana y el anti-estrés enzimático no es capaz de proteger la membrana de la bacteria, alcanzando entonces la inactivación de la bacteria, lo que está reportado como un probable mecanismo de oxidación de bacterias coliformes en agua y en agua residual sobre semiconductores (TiO<sub>2</sub>) (Benabbou *et al.*, 2007; Navalon *et al.*, 2009; Raffellini *et al.*, 2011; Lin *et al.*, 2012; Pablos *et al.*, 2013).

Lo anterior podría explicar la mayor eficiencia de inactivación mediante fotólisis con radiación UV-C con respecto al proceso fotocatalítico, en distintas regiones de radiación (UV-A/TiO<sub>2</sub> y UV-C/TiO<sub>2</sub>), tal y como lo establecen otros autores (Benabbou

---

*et al.*, 2007; Paleologou *et al.*, 2007). Además es necesario tener en especial consideración, el hecho de que el presente estudio persigue la inactivación de bacterias *E. coli* y coliformes totales en EMTB de aguas reales, por lo que, como ya se mencionó, no es posible fijar como parámetro constante a la concentración inicial de bacterias coliformes, inclusive tampoco otros parámetros que pudieran afectar la eficiencia durante los procesos de inactivación.

### 6.1.2 Inactivación de bacterias coliformes en EMTB de la PTAR “Oriente” de Durango, México

#### 6.1.2.1 Niveles de radiación en la Ciudad de Durango, México durante los experimentos

Se registraron los datos de radiación y temperatura horaria, proporcionados por la estación meteorológica de la Secretaría de Recursos Naturales y Medio Ambiente del estado de Durango (SRNyMA), utilizando un piranómetro (Global Water's, modelo WE300 Solar Radiation Sensor, EUA). La Figura 17, muestra los niveles de radiación solar en la ciudad de Durango, México, en días en que se realizaron experimentos para inactivación de bacterias coliformes fecales en EMTB de la PTAR “Oriente” de Durango, México, durante el periodo comprendido entre Febrero-Agosto 2014.

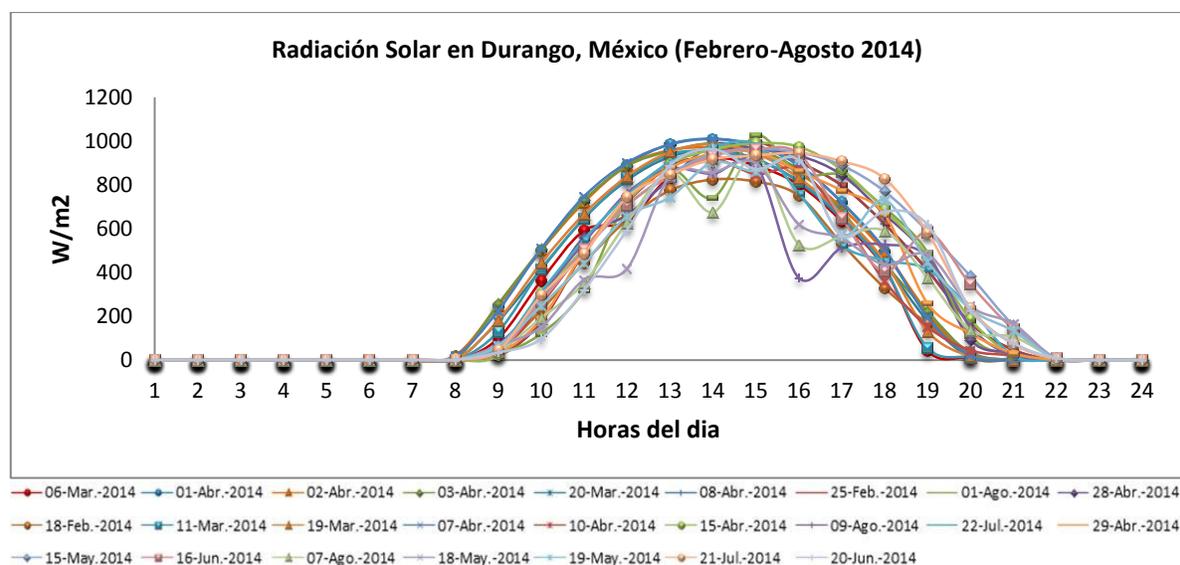


Figura 17. Niveles de radiación solar en la Ciudad de Durango, México en diferentes días del periodo Febrero-Agosto de 2014.

Los niveles máximos de radiación solar (hasta  $1010 \text{ W/m}^2$ ) se localizan entre las 13:00 y las 16:00 h tiempo local, sin embargo, durante este periodo se presentaron fluctuaciones a partir de las 14:00 h, debido a la presencia de viento y nubosidades de distinta magnitud y densidad, logrando disminuir hasta  $675 \text{ W/m}^2$  (a las 14:00 h) y  $375.98 \text{ W/m}^2$  (a las 16:00 h). Por lo anterior, los experimentos para la inactivación de coliformes fecales en EMTB de la PTAR "Oriente" de Durango, México, se realizaron durante 1 h (12:00 a 13:00 h) presentando en todos los casos un comportamiento similar de ascenso de radiación solar durante los experimentos, comprendida entre los  $593.9$  a  $743.7 \text{ W/m}^2$ , como niveles de radiación mínima y máxima de  $901$  a  $984 \text{ W/m}^2$ . Como también se muestra en la sección 6.5.2, se consideró el efecto de la radiación solar como covariable, para el diseño experimental y su respectivo análisis estadístico.

#### 6.1.2.2 Fotólisis solar en fotorreactor de $1/10 \text{ m}^2$

En la Figura 18, se muestra la variación de los coliformes fecales en EMTB de la PTAR "Oriente" de Durango, México, con respecto al tiempo, mediante los experimentos de fotólisis solar bajo el efecto de la magnitud de pH, realizados en el fotorreactor de placa plana de vidrio de  $1/10 \text{ m}^2$ .

La Figura 18a, muestra la variación de las bacterias coliformes en EMTB con valores iniciales de pH=3.5, 4.0, 4.5 y 5.0; la concentración inicial promedio ( $t=0 \text{ min}$ ) fue de  $6.9 \times 10^5 \text{ NMP/100 mL}$  y la final ( $t=60 \text{ min}$ ) fue de  $1.6 \times 10^5 \text{ NMP/100 mL}$  de coliformes fecales, alcanzando a disminuir apenas 0.63 unidades logarítmicas de bacterias coliformes fecales (0.63 ciclos Log) al finalizar las pruebas experimentales. Por otra parte, la variación de las bacterias coliformes en EMTB de la PTAR "Oriente" de Durango, México, con valores iniciales de pH=7.5, 9.0, 9.5, 10 y 10.5, se muestra en la Figura 18b, donde la concentración de coliformes fecales inicial y final fue en promedio  $2.5 \times 10^5$  y  $2.8 \times 10^4 \text{ NMP/100 mL}$ , respectivamente, sin alcanzar a disminuir la unidad logarítmica (0.95 ciclos Log).

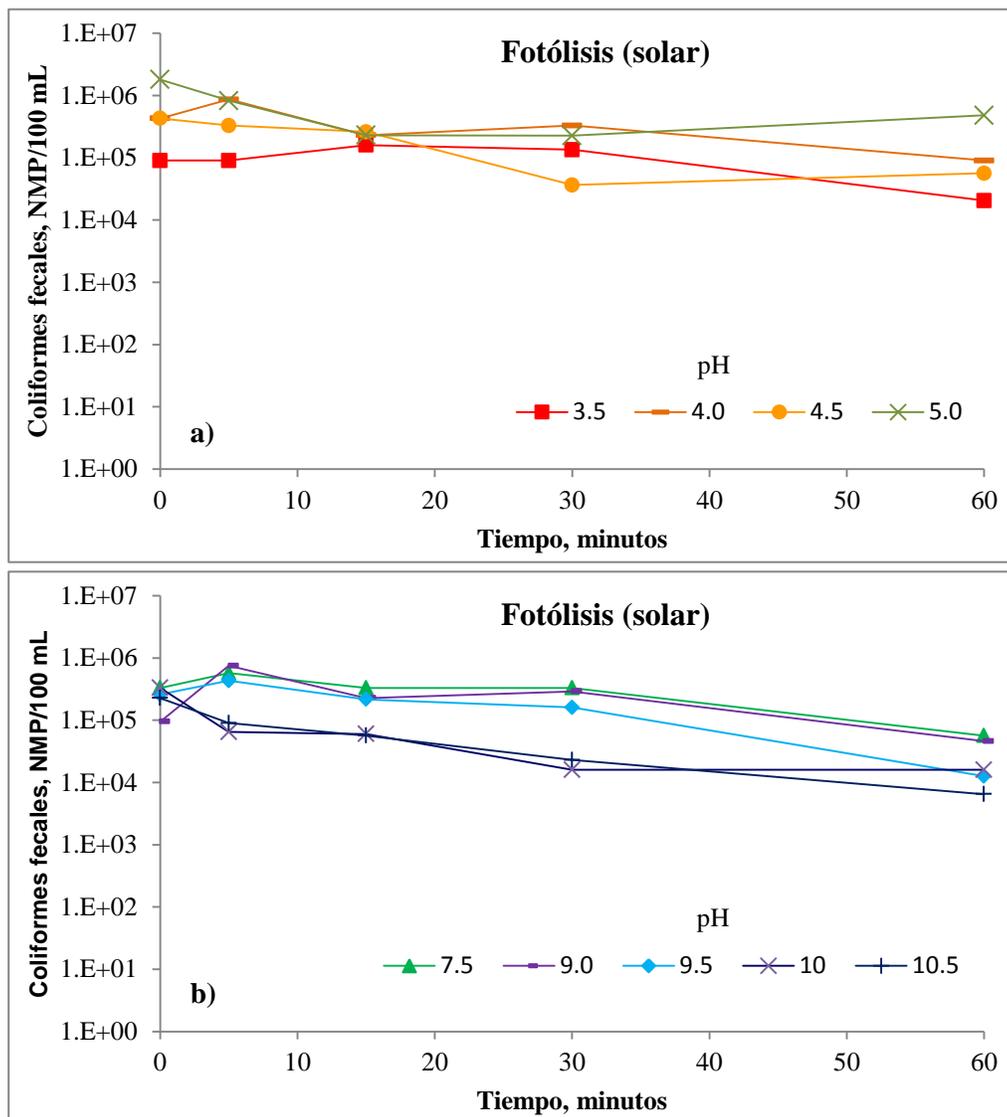


Figura 18. Inactivación de bacterias coliformes fecales por fotólisis (solar) bajo el efecto del pH: a) 3.5, 4.0, 4.5, 5.0 y b) 7.5, 9.0, 9.5, 10.0, 10.5 en EM de la PTAR de Durango, México.

Los resultados de esta investigación son congruentes con estudios similares; Rincón y Pulgarín (2003), reportaron mínima inactivación de *E. coli* en modelos de agua (<1.0 ciclos Log) después de 60 min de exposición a radiación solar simulada, sus experimentos los realizaron mediante procesos homogéneos (modelos de agua contaminada) y cepas bacterianas de *E. coli* K12. Al igual que van Grieken *et al.* (2009), quienes emplearon radiación UV-A para inactivar estas bacterias, usando 1 L de agua desionizada, agua residual y agua residual municipal sintética, comparando los procesos de desinfección fotocatalítica en reactores con arreglos en suspensión,

en pared y de lecho fijo; sin encontrar inactivación después de 150 min de tratamiento. Rincón y Pulgarín (2007), desarrollaron experimentos bajo radiación solar directa utilizando un fotorreactor tipo CPC sin alcanzar la desinfección total de *E. coli* después de 5 h de tratamiento.

Una posible causa del escaso efecto del proceso de fotólisis solar en la inactivación de coliformes fecales en EMTB es que la radiación UV, en la región UV-A, comprende longitudes de onda menos energéticas (320 a 400 nm) que las de la radiación UV-C (100 a 290 nm), por lo tanto las bacterias no se inactivan ni sufren algún daño debido a que no absorben la radiación en la región UV-A. Otra posible razón de la no influencia del pH en la desinfección fotolítica de coliformes fecales en EMTB, es que las bacterias (como *E. coli*) pueden aumentar la tolerancia hacia el estrés osmótico a magnitudes de pH ácido (1.5 a 3.0) y alcalino (9.8 a 10.2), como lo reportan Small *et al.* (1994).

#### 6.1.2.3 Fotocatálisis solar (*Solar/TiO<sub>2</sub>*) en fotorreactor de 1/10 m<sup>2</sup>

Los experimentos de fotocatálisis (*solar/TiO<sub>2</sub>*) para inactivación de coliformes fecales en EMTB de la PTAR “Oriente” de Durango, México, se realizaron bajo la influencia de nueve valores de pH inicial (Figura 19).

La Figura 19a, presenta la variación de coliformes fecales en muestras de EMTB con respecto al tiempo bajo el efecto de cuatro valores iniciales de pH: 3.5, 4.0, 4.5 y 5.0. La concentración inicial (t=0) y final (t=60 min) promedio fue de  $3.5 \times 10^5$  NMP/100 mL y  $1.0 \times 10^4$  NMP/100 mL, respectivamente, disminuyendo en promedio 1.54 ciclos Log de coliformes fecales. El efecto de los otros cinco valores de pH iniciales (7.5, 9.0, 9.5, 10 y 10.5) en el EMTB se muestra en la Figura 19b, donde la concentración inicial (t=0) y final (t=60 min) promedio fue de  $3.8 \times 10^5$  NMP/100 mL y  $1.6 \times 10^4$  NMP/100 mL, respectivamente, disminuyendo en promedio 1.37 ciclos Log de coliformes fecales. Sin embargo, los experimentos con mayor inactivación de coliformes fecales fueron bajo pH inicial de 3.5 y 4.5 (Figura 19a) en los que se inactivaron 2.54 y 2.07 ciclos Log, respectivamente; por otro lado, en la Figura 19b, se observa que los experimentos con mayor inactivación fueron con pH inicial de 9.5 y 10.5, disminuyendo en promedio 1.84 ciclos Log de coliformes fecales.

---

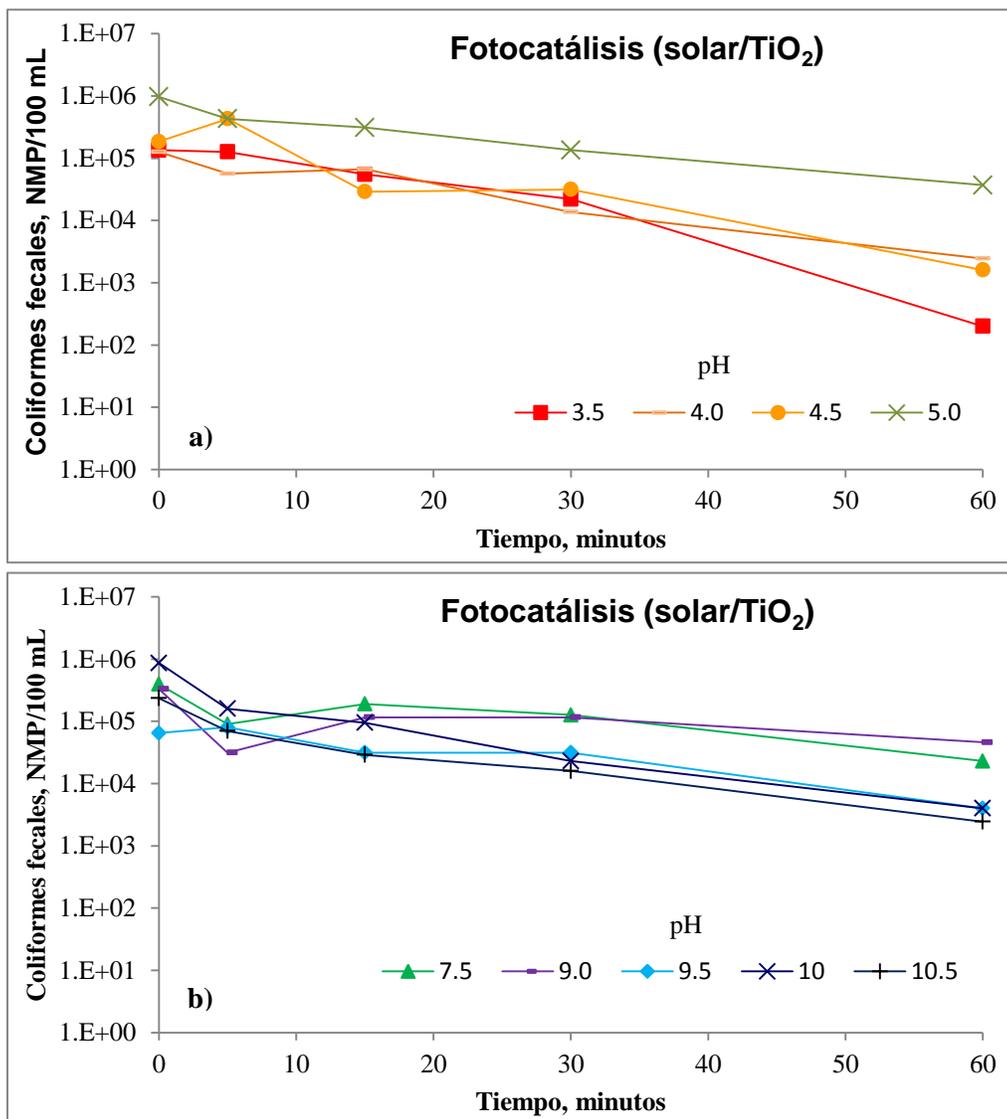


Figura 19. Inactivación de bacterias coliformes fecales por fotocatalisis (solar/TiO<sub>2</sub>) bajo el efecto del pH: a) 3.5, 4.0, 4.5, 5.0 y b) 7.5, 9.0, 9.5, 10.0, 10.5 en EM de la PTAR “Oriente” de Durango, México.

En este trabajo se reportan tasas de inactivación menores a las que publican otros autores, quienes han estudiado la inactivación de *E. coli* K12 en modelos acuosos mediante fotocatalisis con TiO<sub>2</sub> usando lámparas que emiten radiación UV-A (Alrousan *et al.*, 2009) o utilizando radiación solar directa sobre foto-reactores tipo CPC (Malato *et al.*, 2007; Gomes *et al.*, 2009; Alrousan *et al.*, 2012), así como con lámparas de amplio espectro y filtros simulando radiación solar (Rizzo *et al.*, 2014);

sin embargo, en esas investigaciones pocos utilizaron radiación solar directa (no simulada) y ninguno de ellos llevó a cabo experimentos en foto-reactores no concentradores de cama dura, así como tampoco emplearon radiación solar directa y EMTB de aguas residuales de una PTAR, siendo ésta una posible causa de la menor eficiencia obtenida para la inactivación de bacterias coliformes fecales.

Watts *et al.* (1995), estudiaron la inactivación de bacterias coliformes y reportaron que la remoción fotoquímica con radiación solar no es afectada por el pH de la solución entre 7 y 8; coincidiendo con Alrousan *et al.* (2009), quienes reportaron que el pH inicial de la muestra de agua dentro del intervalo de 5.5-8.5 no juega un papel importante en la inactivación. Por otro lado, Rincón y Pulgarín (2004), encontraron que la desinfección de *E. coli* fue ligeramente más sensible al tratamiento fotocatalítico bajo un pH inicial de 4.0 y 9.0 en comparación al valor de pH inicial de 7.0. Schwegmann *et al.* (2013), mostraron que las células (bacterias) fueron más dañadas a pH 4 que a pH 7 y 10 en experimentos de radiación con TiO<sub>2</sub>, mostrando también que la tasa de desinfección más pequeña ocurrió a pH 10. La influencia del pH en las reacciones fotocatalíticas tiene un efecto sobre la carga electrostática de la superficie del TiO<sub>2</sub>. El punto isoeléctrico (el pH del punto de carga cero) del TiO<sub>2</sub> y las bacterias *E. coli* es de 6.3 (Cho *et al.*, 2004) y 2.6 (Sontakke *et al.*, 2011), respectivamente. En dimensiones de pH superiores a 6.3, tanto la bacteria *E. coli* y el fotocatalizador tienen una carga negativa, ocasionando su repulsión electrostática, lo que explica, a su vez, que en valores de pH 3.5 y 4.5 se encontró mayor inactivación, debido a las cargas opuestas en la superficie del fotocatalizador y los coliformes fecales.

Como la mayor tasa de inactivación de coliformes fecales se obtuvo a pH 3.5 y 4.5, así como a 9.5, se estudió el efecto de estos valores iniciales de pH en conjunto con dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en los tratamientos solar/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y solar/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Estudiando, también, el efecto del pH inicial de 7.5, debido a que éste fue el valor promedio en la toma de muestras del EMTB.

#### 6.1.2.4 Fotólisis con peróxido de hidrógeno (Solar/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) en fotorreactor de 1/10 m<sup>2</sup>

Como se muestra en la Figura 20, la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en muestras de EMTB de la PTAR “Oriente” de Durango, México, y expuestas a radiación solar con los tratamientos solar/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, mejoraron la inactivación de coliformes fecales. La Figura 20a, muestra el efecto de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1 mM a valores de pH iniciales de 3.5, 4.5, 7.5 y 9.5, encontrando mayor inactivación a pH=3.5, en la que la inactivación del total de coliformes fecales fue entre 30 y 45 min. La inactivación fue más eficiente en los tratamientos con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=5 mM (Figura 20b). La inactivación del total de coliformes fecales se alcanzó con pH inicial de 3.5, 4.5 y 7.5 en tiempos entre 1 y 5 min, 15 y 30, 30 y 45 min, respectivamente. A pesar de que a una magnitud de pH=9.5 no se inactivó el total de coliformes fecales al final del experimento (t=60 min), se inactivaron 5.7 ciclos Log. Por otro lado, con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=10 mM (Figura 20c) para todos los valores iniciales propuestos de pH (3.5, 4.5, 7.5 y 9.5), se inactivó el total de coliformes fecales en tiempos entre 1 y 5 min del experimento.

Rincón y Pulgarín (2004), estudiaron la influencia del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10 mg/L) en la inactivación de *E. coli* K-12 con radiación solar. Los autores usaron reactores tipo batch en botellas con 50 mL de agua con bacterias y simularon radiación solar con una lámpara Hanau Suntest, inactivando 1 y 3 ciclos Log después de 60 y 180 min de experimentación, respectivamente. García-Fernández *et al.* (2012), inactivaron *E. coli* K12 mediante ensayos llevados a cabo en reactores tipo batch, usando botellas de vidrio de 250 mL, bajo radiación solar en la Plataforma Solar de Almería, España. Las botellas de vidrio con agua para desinfección y dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10 mg/L) fueron expuestas a la radiación solar durante 5 h, logrando la inactivación de 6Log de *E. coli* K12. Bichai *et al.* (2012), usaron un fotorreactor CPC para tratamiento solar con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5 y 10 mg/L) en la inactivación de *E. coli* en efluentes municipales de aguas reales, encontrando mejoría significativa de inactivación bajo dosis de 10 mg/L (<3 h) comparado con la dosis de 5 mg/L (<4 h).

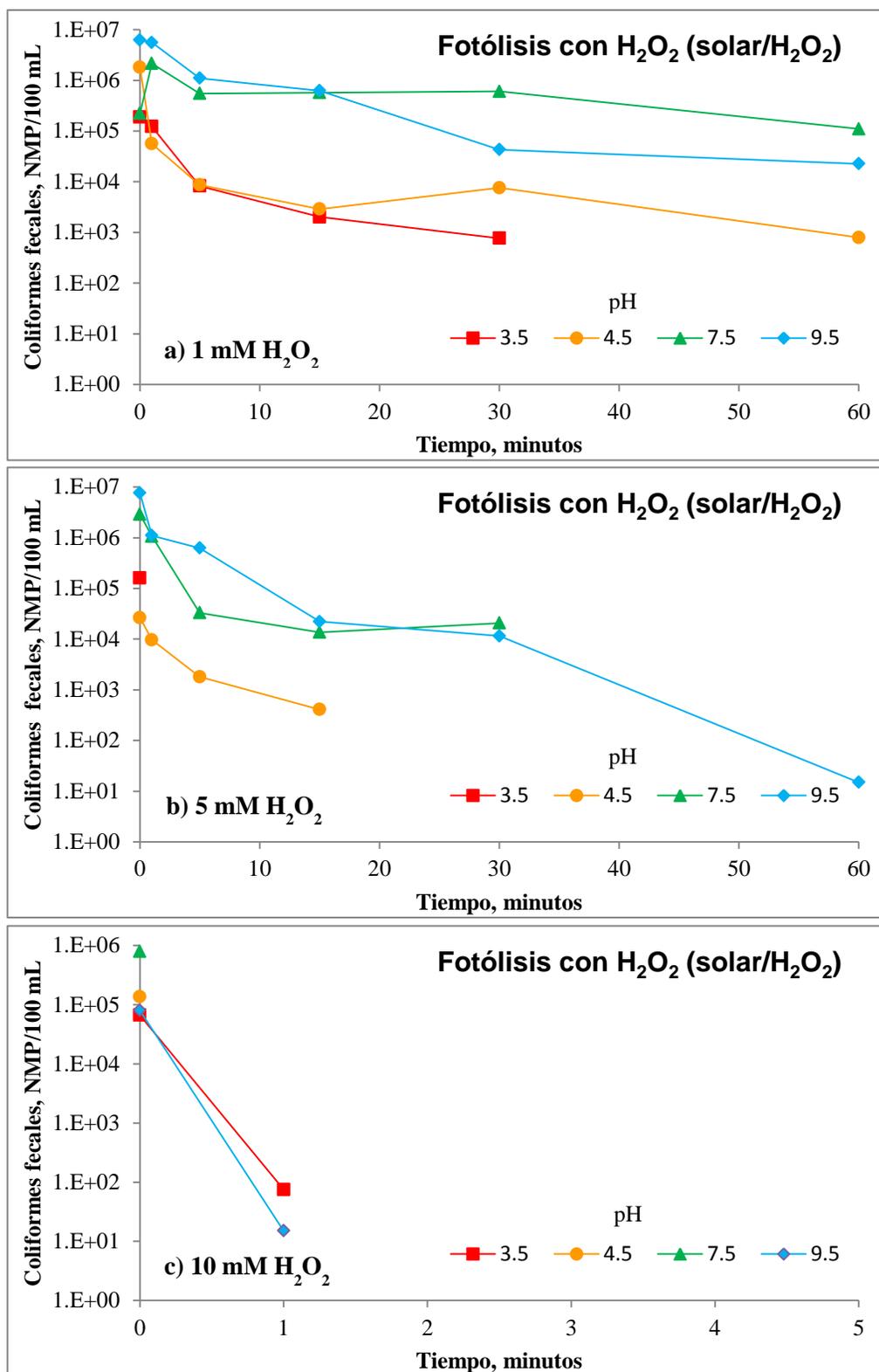


Figura 20. Inactivación de bacterias coliformes fecales por fotólisis con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (solar/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>): a) 1 mM, b) 5 mM y c) 10 mM bajo el efecto del pH (3.5, 4.5, 7.5 y 9.5) en EMTB de la PTAR “Oriente” de Durango, México.

Ortega-Gómez *et al.* (2014), utilizaron un fotorreactor tipo CPC para inactivación de *E. coli* y coliformes totales a pH neutro en efluentes municipales de una planta de tratamiento de aguas residuales, reportando que el efecto sinérgico germicida de radiación solar UV-A (con lámparas LED) y 50 mg/L of  $H_2O_2$  logran la desinfección completa de coliformes totales dentro de 120 min.

La presencia de  $H_2O_2$  incrementa la sensibilidad de las bacterias coliformes a la radiación solar. Este hecho sugiere fuertemente la presencia de un efecto perjudicial y sinérgico de la radiación solar y  $H_2O_2$  que pueden explicarse de dos maneras recíprocas: 1) el  $H_2O_2$  tiene una acción oxidativa directa sobre la bacteria, ocasionando su debilidad y mayor sensibilidad al efecto fotolítico; 2) la radiación solar debilita las bacterias haciéndolas más sensibles al  $H_2O_2$ .

#### 6.1.2.5 Fotocatálisis con peróxido de hidrógeno (Solar/ $TiO_2/H_2O_2$ ) en fotorreactor de 1/10 $m^2$

Como se muestra en la Figura 21, la adición de  $H_2O_2$  bajo radiación solar y fotocatalizador en el tratamiento solar/ $TiO_2/H_2O_2$  no mejoró la inactivación de coliformes fecales en EMTB de la PTAR “Oriente” de Durango, México, con respecto al tratamiento solar/ $H_2O_2$ .

La Figura 21a, muestra el efecto de  $H_2O_2=1$  mM a valores de pH inicial de 3.5, 4.5, 7.5 y 9.5 en la muestra de EMTB. El mejor experimento de inactivación fue a pH=3.5 en el que se inactivaron el total de coliformes fecales en la muestra de EMTB entre 15 y 30 min de experimentación. Una vez terminado el experimento, al minuto 60 min de reacción a pH=4.5, 7.5 y 9.5, se logró disminuir 1.51, 0.32 y 0.67 ciclos Log de coliformes fecales, respectivamente. Un comportamiento similar de inactivación bajo estos valores de pH inicial se observó con  $H_2O_2=5$  mM (Figura 21b), a diferencia de los tiempos menores a pH=3.5 donde la inactivación total se alcanzó entre 1 y 5 min de reacción; en el resto de los experimentos a pH=4.5, 7.5 y 9.5 se alcanzó a disminuir 1.55, 0.61 y 2.45 ciclos Log, respectivamente, al finalizar los experimentos (60 min de reacción).

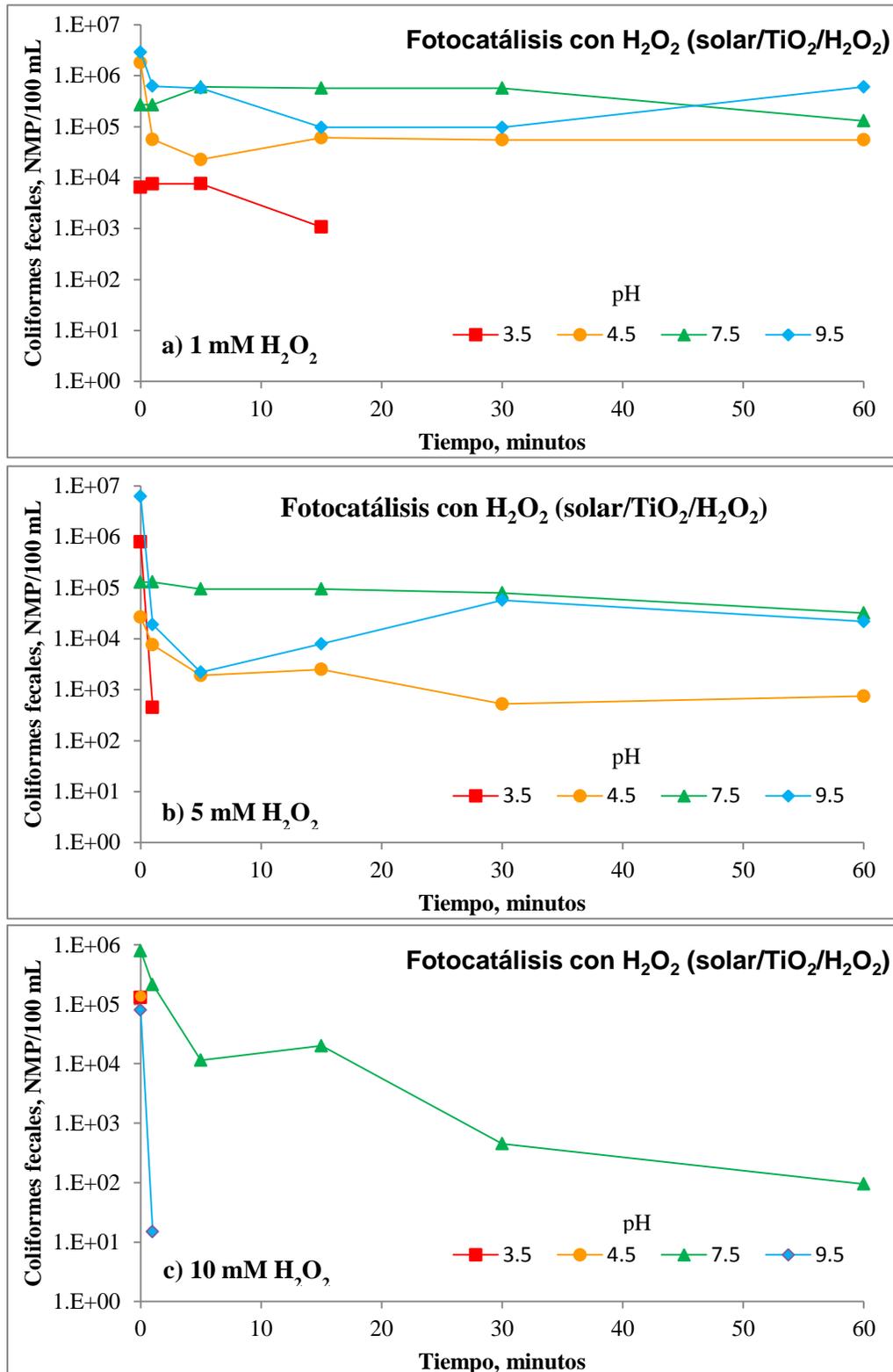


Figura 21. Inactivación de bacterias coliformes fecales por fotocatalisis con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (solar/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>): a) 1 mM, b) 5 mM y c) 10 mM bajo el efecto del pH (3.5, 4.5, 7.5 y 9.5) en EMTB de la PTAR “Oriente” de Durango, México.

Caso contrario se presentó bajo dosis de  $\text{H}_2\text{O}_2=10$  mM (Figura 21c) en el que la inactivación del total de coliformes fecales se observó entre 1 y 5 min de experimentación con pH=3.5, 4.5 y 9.5; en el experimento con pH inicial de 7.5 (sin modificar el pH del EMTB) al finalizar el experimento (60 min) se inactivaron 3.92 ciclos Log de coliformes fecales.

Rincón y Pulgarín (2004), reportaron la influencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (10 mg/L) en la inactivación de *E. coli* K-12 mediante radiación solar simulada en presencia de  $\text{TiO}_2$  (1 g/L), alcanzando una tasa de inactivación de 7 ciclos Log a los 40 min de tratamiento. A diferencia de esta investigación, esos autores utilizaron un proceso de fotocatalisis homogénea, modelos acuosos y radiación solar simulada. Pablos *et al.* (2013), evaluaron la eficiencia de algunas tecnologías fotoquímicas (UV-C, UV-C/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , UV-A/ $\text{TiO}_2$  y UV-A/ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ ) como procesos de desinfección de efluentes de una planta de tratamiento de aguas residuales, enfocándose en la inactivación de bacterias y en la posibilidad de lograr la oxidación simultánea de compuestos farmacéuticos conocidos como microcontaminantes emergentes. Estos autores reportaron un resultado similar al de esta investigación, concluyendo que el sistema UV-C/ $\text{H}_2\text{O}_2$  es la tecnología más adecuada para desinfección de agua, mostrando alta eficiencia comparada con el proceso UV-A/ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ . Al igual que en este trabajo, la eficiencia obtenida fue mayor con el tratamiento solar/ $\text{H}_2\text{O}_2$  respecto al tratamiento solar/ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  para la inactivación de coliformes fecales en EMTB.

Lanao *et al.* (2010), inactivaron esporas *Clostridium perfringens* y sus resultados muestran que el tratamiento luz/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$  no contribuye en el mejoramiento para la desinfección comparado con los sistemas luz/ $\text{TiO}_2$  y luz/ $\text{H}_2\text{O}_2$ . Además, es posible que las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  presentes en las muestras de EMTB pudieran llenar los espacios en la superficie de  $\text{TiO}_2$  y, por lo tanto, que la eficacia del tratamiento solar/ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  sea menor a la del tratamiento fotocatalítico (solar/ $\text{TiO}_2$ ).

#### 6.1.2.6 Experimentos control en la oscuridad en fotorreactor con placa plana de vidrio de 1/10 m<sup>2</sup>

Se realizaron experimentos control en la oscuridad de toda la serie de corridas experimentales realizadas con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> o TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y bajo la influencia del pH, encontrando que el uso de estos reactivos en ausencia de radiación solar no muestra ningún efecto sobre la inactivación de los coliformes fecales. En el Cuadro 8, se muestra el análisis del NMP/100 mL de coliformes fecales en una muestra de EMTB con 10 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, realizando la prueba de inactivación bacteriana bajo las mismas condiciones en la oscuridad, observando un aumento del NMP/100mL a los 60 min de experimentación.

Cuadro 8. Experimento control en la oscuridad de coliformes fecales en EMTB de la PTAR "Oriente" de Durango, México.

Tiempo (min)	NMP/100 mL de coliformes fecales
0	9.0x10 <sup>4</sup>
15	1.5x10 <sup>4</sup>
30	4.3x10 <sup>4</sup>
45	1.1x10 <sup>5</sup>
60	1.1x10 <sup>5</sup>

El aumento de la población bacteriana en la muestra puede atribuirse al consumo de materia orgánica sin causar efecto alguno del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en ausencia de radiación solar, generando condiciones para replicación de las bacterias coliformes en la muestra de EMTB.

#### 6.1.2.7 Análisis de reactivación de coliformes fecales

Para corroborar la inactivación y muerte de las bacterias coliformes fecales en EMTB de la PTAR "Oriente" de Durango, México, bajo los diferentes tratamientos, se realizaron experimentos de reactivación. El Cuadro 9, muestra el NMP/100 mL de coliformes fecales en la última muestra de cada experimento (t=60 min), conservada en la oscuridad durante 24 h.

Cuadro 9. Análisis de reactivación de coliformes fecales en EMTB de la PTAR de Durango, México.

pH <sub>inicial</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mM) <sup>2</sup>	pH <sub>final</sub>	Fotólisis		pH <sub>final</sub>	Fotocatálisis	
			Coliformes fecales NMP/100 mL			Coliformes fecales NMP/100 mL	
			t=60 min	Reactivación <sup>1</sup>		t=60 min	Reactivación <sup>1</sup>
3.5	1	4.21	0	1.3x10 <sup>3</sup>	3.79	0	1.3x10 <sup>3</sup>
	5	3.66	0	0	3.73	0	0
	10	3.77	0	0	3.81	0	0
4.5	1	6.70	1.5x10 <sup>3</sup>	4.3x10 <sup>2</sup>	6.23	40	6.1x10 <sup>4</sup>
	5	6.30	0	0	6.26	1.5x10 <sup>3</sup>	1.1x10 <sup>4</sup>
	10	6.15	0	0	5.91	0	0
7.5	1	8.63	1.5x10 <sup>5</sup>	2.9x10 <sup>4</sup>	8.44	1.1x10 <sup>4</sup>	6.1x10 <sup>4</sup>
	5	8.54	0	1.6x10 <sup>6</sup>	8.60	1.1 x10 <sup>4</sup>	1.1x10 <sup>5</sup>
	10	8.50	0	0	8.48	40	5.6x10 <sup>4</sup>
9.5	1	9.09	4.3x10 <sup>4</sup>	1.1x10 <sup>4</sup>	9.16	1.1x10 <sup>5</sup>	6.1x10 <sup>5</sup>
	5	8.86	0	0	8.96	7.0x10 <sup>2</sup>	6.1x10 <sup>3</sup>
	10	9.12	0	0	9.00	1.5x10 <sup>2</sup>	6.3x10 <sup>3</sup>

<sup>1</sup>Análisis realizado a la última muestra de cada experimento (t=60 min) manteniéndola en la oscuridad durante 24 h.

<sup>2</sup>mM: milimoles de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Bajo los tratamientos solar/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, no se presentó reactivación de coliformes fecales con dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=5 y 10 mM a pH=3.5, así como a pH=4.5 con dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=10 mM. Los tratamientos solar/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fueron mejores en relación al solar/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sin reactivación de coliformes fecales en los experimentos con dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=5 mM a pH=3.5, 4.5 y 9.5; además, sin modificar el pH (7.5) del EMTB y añadiendo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=10 mM se logró la inactivación y muerte de los coliformes fecales.

El Cuadro 9, también muestra el pH del EMTB al final de los experimentos, para los tratamientos donde el pH inicial fue de 3.5, el pH final fue menor a 5.0. Por otra parte, para los experimentos cuyo pH inicial fue 4.5, 7.5 y 9.5, el pH final se encontró en el intervalo de 5 a 10, cumpliendo con la normatividad mexicana NOM-003-ECOL-1997 (SEMARNAT, 1997) para este parámetro fisicoquímico.

## 6.2 ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DEL TiO<sub>2</sub>

### 6.2.1 Análisis microestructural del fotocatalizador

La Figura 22, muestra difractogramas del TiO<sub>2</sub> comercial (J.T. Baker, USA) impregnado sobre placas planas de vidrio (0.125mx0.08m) como soporte fotocatalítico, sin previo tratamiento térmico (Figura 25a) y bajo tratamiento térmico a 500°C (Figura 22b), en donde las líneas en rojo corresponden al patrón de TiO<sub>2</sub>-anatasa del fotocatalizador. Ambos difractogramas (Figura 22a y 22b) muestran picos perfectamente definidos, confirmando la pureza del TiO<sub>2</sub>-anatasa, sin presentar cambios en su estructura cristalográfica a TiO<sub>2</sub>-rutilo. Es posible que el tratamiento térmico a 500°C no alcance los cambios de fase esperados, debido a la necesidad de un tratamiento térmico a mayor temperatura, como lo reportan Mendoza-Anaya *et al.* (2004), después de una caracterización morfológica y microestructural de TiO<sub>2</sub>, encontrando a 500 °C sólo la fase anatasa, a 600°C las fases anatasa-rutilo y bajo tratamientos térmicos a 700 y 800 °C, el cambio total a la fase rutilo.

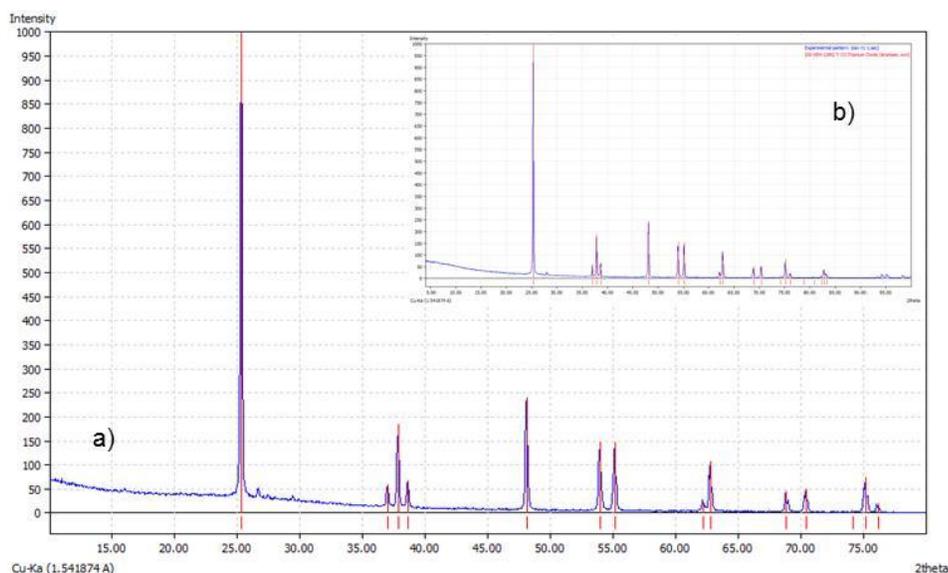


Figura 22. Difractogramas de TiO<sub>2</sub> comercial J.T. Baker e impregnado sobre vidrio. a) Sin tratamiento térmico y b) Con tratamiento térmico a 500°C. Las líneas en rojo corresponden al patrón de TiO<sub>2</sub>-anatasa y las oscuras al patrón TiO<sub>2</sub>-rutilo.

La Figura 23, muestra difractogramas del TiO<sub>2</sub> sintetizado por el método sol-gel a partir de IPT como precursor e impregnado sobre placas planas de vidrio (0.125m x 0.08m) como soporte fotocatalítico, sin previo tratamiento térmico (Figura 23a) y bajo

tratamiento térmico a 500°C (Figura 23b), en donde las líneas en rojo corresponden al patrón de TiO<sub>2</sub>-anatasa y las oscuras al patrón TiO<sub>2</sub>-rutilo del fotocatalizador, mostrando, en ambos casos, una firme película en la superficie soporte-fotocatalizador, sugiriendo una alta pureza obtenida para TiO<sub>2</sub> por este método (Figura 23a), lo que es congruente con lo reportado por otros autores (Sheng *et al.*, 2008), observando una excelente consistencia y ausencia total de desprendimiento de partículas de TiO<sub>2</sub> de la superficie.

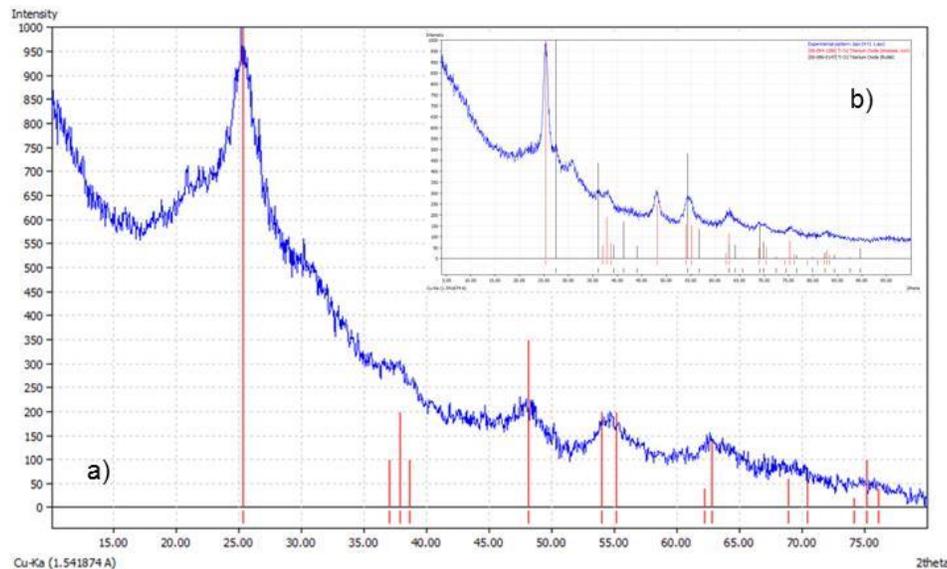


Figura 23. Difractogramas de TiO<sub>2</sub> sintetizado a partir de IPT como precursor e impregnado sobre vidrio. a) Sin tratamiento térmico y b) Con tratamiento térmico a 500°C. Las líneas en rojo corresponden al patrón de TiO<sub>2</sub>-anatasa y las oscuras al patrón TiO<sub>2</sub>-rutilo.

La Figura 23b, muestra el difractograma con el TiO<sub>2</sub> sintetizado por sol-gel y su posterior tratamiento térmico a 500°C, presenta ambas fases cristalográficas (anatasa y rutilo) en sus picos característicos, lo cual es consistente con lo reportado por Alzamani *et al.* (2013), quienes sintetizaron TiO<sub>2</sub> a partir del precursor IPT bajo tratamiento térmico a 500°C, empleando vidrio como soporte del fotocatalizador y contrasta, a su vez, con lo reportado por Yu *et al.* (2006), quienes sintetizaron TiO<sub>2</sub> a partir de la mezcla de tetrafluoruro de titanio y ácido bórico a 60°C, fijándolo en fibra de vidrio con el método de deposición en fase líquida (LPD, por sus siglas en inglés), encontrando sólo la fase TiO<sub>2</sub>-anatasa, bajo un tratamiento térmico similar a 300°C y 500°C.

La Figura 24, muestra difractogramas del  $\text{TiO}_2$  sintetizado por el método sol-gel, a partir de TBT como precursor e impregnado sobre placas planas de vidrio (0.125m x 0.08m) como soporte fotocatalítico, sin previo tratamiento térmico (Figura 24a) y bajo tratamiento térmico a  $500^\circ\text{C}$  (Figura 24b), en donde las líneas en rojo corresponden al patrón de  $\text{TiO}_2$ -anatasa y las oscuras al patrón  $\text{TiO}_2$ -rutilo del fotocatalizador, mostrando, en ambos casos, una firme película en la superficie soporte-fotocatalizador.

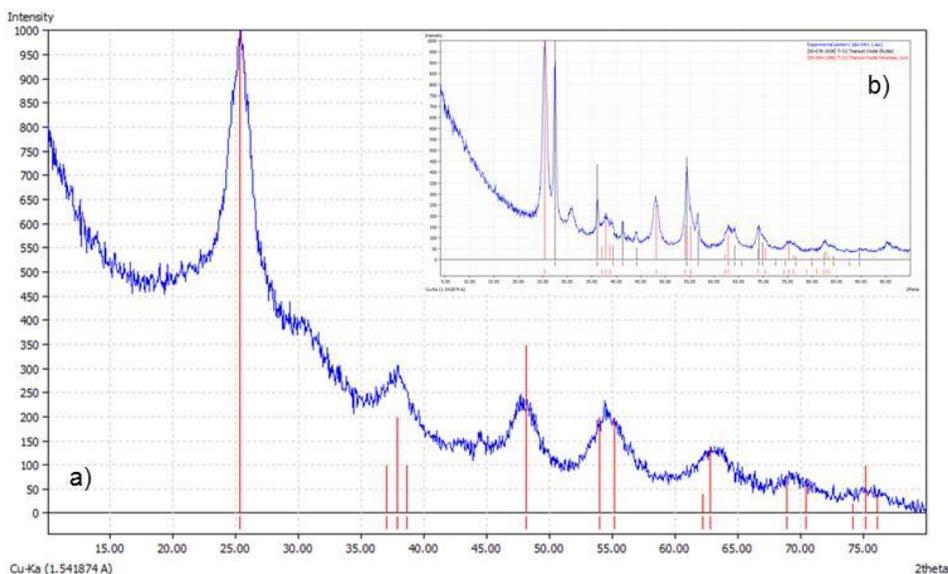


Figura 24. Difractogramas de  $\text{TiO}_2$  sintetizado a partir de TBT como precursor e impregnado sobre vidrio. a) Sin tratamiento térmico y b) Con tratamiento térmico a  $500^\circ\text{C}$ . Las líneas en rojo corresponden al patrón de  $\text{TiO}_2$ -anatasa y las oscuras al patrón  $\text{TiO}_2$ -rutilo.

La Figura 24a, muestra el difractograma obtenido para  $\text{TiO}_2$  sintetizado por sol-gel y TBT como precursor, sin tratamiento térmico ( $25^\circ\text{C}$ ). Se observa la formación de la fase  $\text{TiO}_2$ -anatasa, conforme a la intensidad de los picos característicos obtenidos bajo el ángulo  $2\theta$  del análisis por DRX, coincidiendo con Sheng *et al.* (2008), quienes también determinan por DRX, bajo el ángulo  $2\theta$ , la fase amorfa del vidrio sobre el pico 22. Los difractogramas de la Figura 27, coinciden con la definición del difractograma reportado por Su *et al.* (2004), quienes sintetizaron  $\text{TiO}_2$  a partir de TBT como precursor, además de alcohol isopropílico y agua, bajo una relación molar 1:2:100 para su posterior tratamiento térmico a  $500^\circ\text{C}$ ; registrando ángulos de difracción ( $2\theta$ ) de 25.65 y 27.51 para anatasa y rutilo, consistente con nuestros

resultados sin tratamiento térmico (Figura 24a) y con tratamiento a 500°C (Figura 24b).

La Figura 25, muestra la micrografía de TiO<sub>2</sub>/vidrio, a partir de TBT como precursor por el método sol-gel, sin tratamiento térmico, obtenida por microscopía electrónica de barrido (MEB), mostrando condiciones de emisión y aumento de 10 kV x5000, respectivamente, observando un tamaño medio de partícula de niveles nanométricos, consistente con otros autores (Yu *et al.*, 2001), quienes caracterizaron el tamaño promedio de partículas elementales para la fase anatasa en el fotocatalizador sintetizado por el método sol-gel y TBT como precursor, reportando tamaños de partícula semiesféricas en el orden de 30-100 nm.

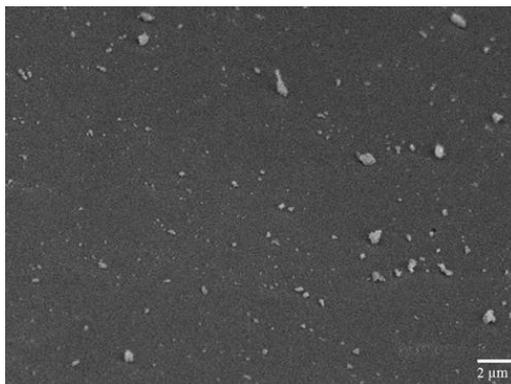


Figura 25. Micrografía de TiO<sub>2</sub>/vidrio, a partir de TBT como precursor, sin tratamiento térmico, obtenida por microscopía electrónica de barrido (10 kV x5000).

## **6.2.2 Degradación de fenol en modelos acuosos para actividades fotocatalíticas de TiO<sub>2</sub> en placa de vidrio de 1/100 m<sup>2</sup> sobre un fotorreactor solar**

### *6.2.2.1 Niveles de radiación solar durante las pruebas de actividades fotocatalíticas en el fotorreactor solar de 1/100 m<sup>2</sup>*

Las actividades fotocatalíticas del TiO<sub>2</sub> en las placas de vidrio sin y con tratamiento térmico a 500°C, se realizó eligiendo como modelo al fenol en solución acuosa. Se registraron los datos de radiación utilizando un piranómetro (Global Water's, modelo WE300 Solar Radiation Sensor, EUA), proporcionados por la SMAyRN. La Figura 26, muestra los niveles de radiación solar en la Ciudad de Durango, México, registrados en los días de Octubre de 2012.

---

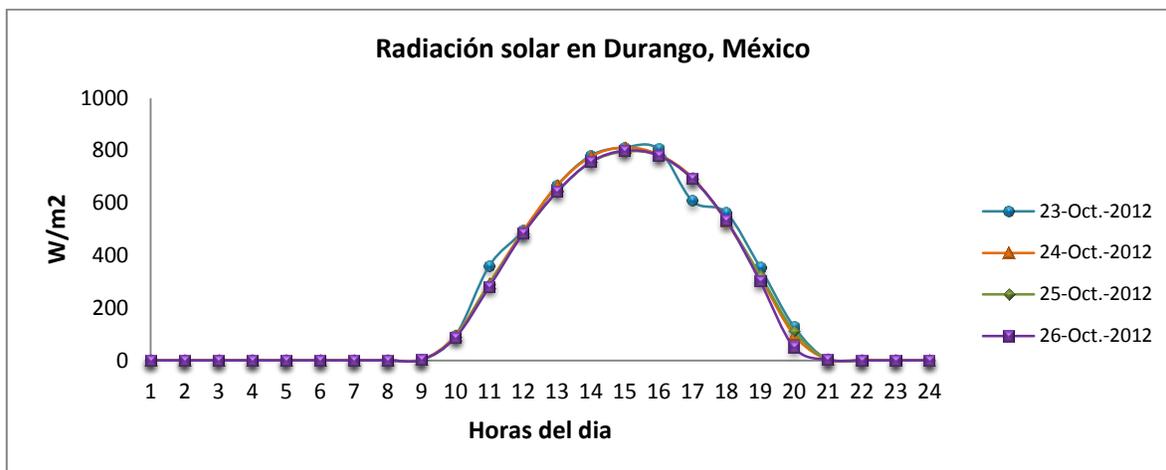


Figura 26. Niveles de radiación solar en la Ciudad de Durango, México en diferentes días del periodo Octubre de 2012.

Los experimentos para la actividad fotocatalítica en la degradación de fenol se desarrollaron iniciando a las 14:00 h, tiempo local en los días 23-26 de Octubre de 2012, asegurando la mayor cantidad de radiación solar sobre la superficie de TiO<sub>2</sub>/vidrio. La radiación registrada durante los experimentos fue de 757 a 805 w/m<sup>2</sup>, mostrando el mismo comportamiento durante todas las pruebas experimentales.

6.2.2.2 Pruebas experimentales para actividad fotocatalítica

El Cuadro 10, muestra los porcentajes de degradación de fenol durante la actividad fotocatalítica del catalizador-soporte TiO<sub>2</sub>-vidrio, con fotocatalizador comercial y sintetizado por el método sol-gel, así como el efecto del tratamiento térmico a 500 °C.

Cuadro 10. Actividad fotocatalítica de TiO<sub>2</sub> (J.T. Baker y sintetizado por sol-gel) impregnado en placas de vidrio de 0.125x0.08 m, en términos del porcentaje de degradación de fenol.

Tratamiento térmico (°C)	TiO <sub>2</sub> comercial J. T. Baker		Síntesis de TiO <sub>2</sub> por sol-gel Precursor:			
			IPT		TBT	
	25	500	25	500	25	500
Tiempo (minutos)	Concentración de fenol (mg/L)					
0	94.11					
90	91.53	92.53	84.90	86.22	82.59	89.24
Degradación (%)	2.74	1.68	9.78	8.39	<b>12.24</b>	5.17

El TiO<sub>2</sub> comercial J.T. Baker presentó la menor actividad fotocatalítica, en este caso afectando negativamente el tratamiento térmico a 500 °C, donde el porcentaje de degradación de fenol fue apenas del 1.68%, inclusive la placa sin tratamiento térmico presentó la segunda menor eficiencia de degradación de fenol con un 2.74%. El tratamiento térmico en TiO<sub>2</sub> sintetizado por el método sol-gel con los precursores IPT y TBT, también afectó la actividad fotocatalítica probablemente por la presencia de TiO<sub>2</sub>-rutilo ya que, como se reporta en la literatura especializada, el TiO<sub>2</sub> en fase anatasa presenta mejores propiedades fotocatalíticas, confirmando la mayor actividad fotocatalítica del TiO<sub>2</sub>-anatasa (12.24%) sintetizado con TBT como precursor sin tratamiento térmico.

Los resultados del análisis microestructural (DRX y MEB) del TiO<sub>2</sub> sintetizado por el método sol gel, utilizando TBT como precursor sin tratamiento térmico a las placas de TiO<sub>2</sub>-vidrio, mostraron que, además de presentar una mayor eficiencia en las pruebas experimentales de actividades fotocatalíticas, también permiten utilizar eficientemente el sistema fotocatalizador/soporte (TiO<sub>2</sub>/vidrio) en la degradación de 2,5-DCF en solución acuosa por fotocatálisis solar heterogénea (sección 6.3).

### **6.3 DEGRADACIÓN DE 2,5-DICLOROFENOL EN SOLUCIÓN ACUOSA EN UN FOTORREACTOR DE PLACA PLANA DE VIDRIO DE 1 m<sup>2</sup>**

#### **6.3.1 Niveles de radiación solar en la Ciudad de Durango, México**

Se registraron los datos de radiación utilizando un piranómetro (Global Water's, modelo WE300 Solar Radiation Sensor, EUA), proporcionados por la SMAyRN. La Figura 27, muestra los niveles de radiación solar en la Ciudad de Durango, México, registrada en días de Agosto-Octubre de 2013. La radiación solar promedio en condiciones de alta y baja intensidad de radiación solar fueron 847.4 W/m<sup>2</sup> y 453.6 W/m<sup>2</sup>, respectivamente, para fotólisis y fotocatálisis solar. Durante el periodo en que se realizaron los experimentos se presentaron condiciones poco favorables en la degradación de 2,5-DCF, tales como alta nubosidad y fuertes vientos, sobre todo durante las condiciones de alta intensidad, ocasionando desviaciones experimentales

---

en la radiación solar, así como teniendo presencia de polvo durante los experimentos para la inactivación de coliformes fecales (sección 6.1.2.1), así como en las pruebas de actividades fotocatalíticas en la degradación de fenol (sección 6.2.1).

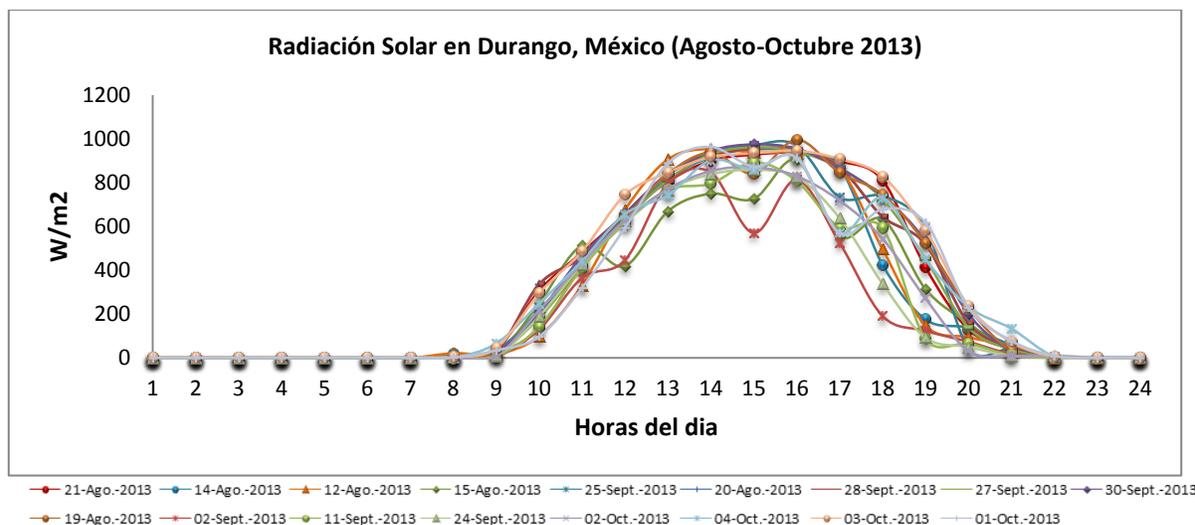


Figura 27. Niveles de radiación solar en la Ciudad de Durango, México en diferentes días del periodo Agosto-October de 2013.

### 6.3.2 Degradación de 2,5-DCF en solución acuosa

#### 6.3.2.1 Fotólisis solar en un fotorreactor de placa plana de vidrio de 1 m<sup>2</sup>

En la Figura 28, se muestra la variación de DQO (mg/L) en función del tiempo, para la degradación de 2,5-DCF en solución acuosa por fotólisis, en condiciones de alta y baja intensidad de radiación solar. No obstante las marcadas diferencias experimentales, no se distinguen cambios notables en el transcurso de la reacción de degradación fotolítica en condiciones de alta (Figura 28a) y baja intensidad de radiación solar (Figura 28b).

Sin embargo, la variación de DQO contra el tiempo para los experimentos llevados a cabo a 26° y 355 L/h, en condiciones tanto en alta como en baja intensidad de radiación solar mostraron marcadas diferencias al final de la reacción, específicamente en el intervalo de 45-60 min; en el primer caso (Figura 28a) se presentó un aumento de DQO, mientras en el segundo caso (Figura 28b) disminuyó la DQO. La radiación solar durante estos experimentos fue de 978 W/m<sup>2</sup> y 482 W/m<sup>2</sup>,

a temperaturas de 29 °C y 21 °C, respectivamente; además el volumen evaporado fue de 0.928 L y 0.508 L para los experimentos de alta y baja radiación solar, respectivamente.

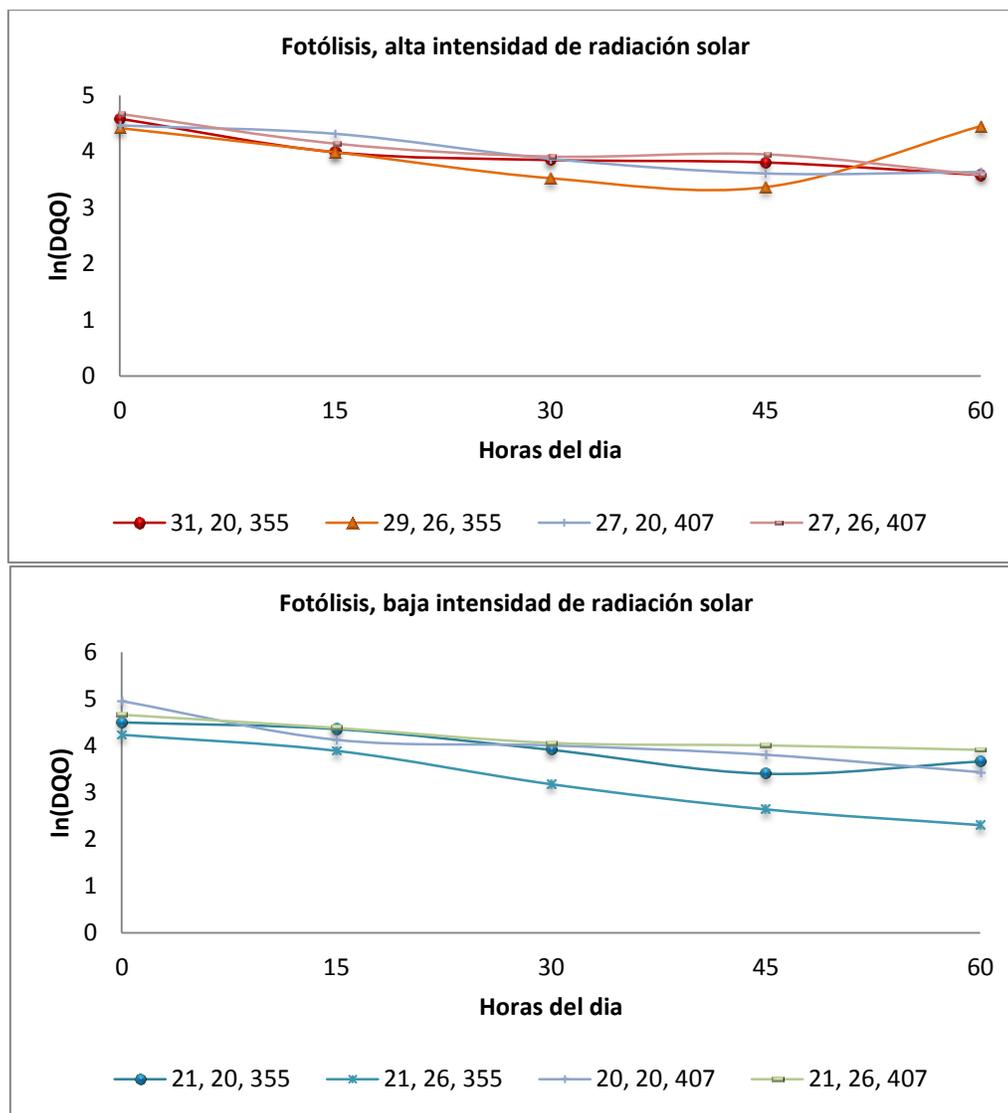


Figura 28. Degradación de 2,5-DCF en solución acuosa durante 60min de reacción, a distintos ángulos (°) y flujos (L/h) y  $C_0$  de 2,5-DCF=covariable. a) Fotólisis alta intensidad de radiación solar, b) fotólisis baja intensidad de radiación solar.

Derivado de lo anterior, se puede afirmar que las condiciones de alta radiación solar y temperatura influyen poco en la degradación de 2,5-DCF, presentando su mayor efecto en el volumen de evaporación teniendo como consecuencia la concentración de la muestra y el aumento de la DQO (Figura 28a); en el caso del experimento en

baja intensidad, el efecto de la radiación solar y temperatura también fue poco significativo, tanto en la degradación de 2,5-DCF como en la evaporación de muestra, presentando una disminución de la DQO (Figura 28b).

6.3.2.2 *Fotocatálisis solar en un fotorreactor de placa plana de vidrio de 1 m<sup>2</sup>*

En la Figura 29, se compara la variación de DQO (mg/L) en función del tiempo, para la degradación de 2,5-DCF en solución acuosa por fotocátalisis solar, en condiciones de alta (Figura 29a) y baja (Figura 29b) intensidad de radiación solar.

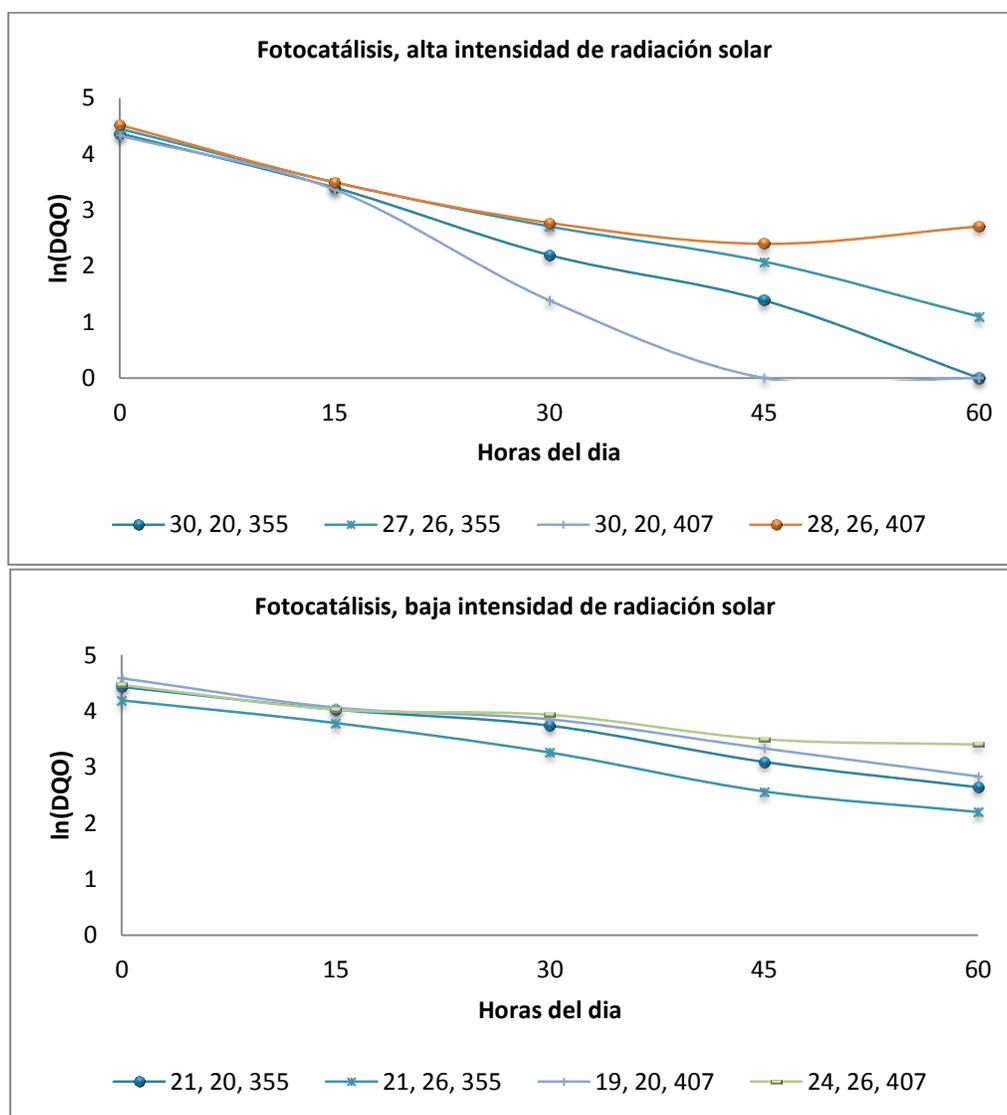


Figura 29. Degradación de 2,5-DCF en solución acuosa durante 60min de reacción, mediante fotocátalisis a distintos ángulos (°) y flujos (L/h) y C<sub>0</sub> de 2,5-DCF=covariable. a) alta intensidad de radiación solar, b) baja intensidad de radiación solar.

La variación de DQO contra el tiempo para los experimentos llevados a cabo a 26° y 355 L/h, presentaron mayor degradación de 2,5-DCF en condiciones de baja intensidad de radiación solar tanto por fotólisis (Figura 28b) como por fotocátalisis (Figura 29b). Aunque el porcentaje de evaporación fue en promedio 13.5% mayor en los experimentos de alta intensidad de radiación solar con respecto a los de baja intensidad, ambos por fotocátalisis solar, el porcentaje de degradación de 2,5-DCF fue en promedio mayor en los experimentos con alta intensidad de radiación solar (98%) frente a los de menor intensidad (80%), confirmando la influencia de la radiación solar sobre la activación del fotocatalizador y en consecuencia para la generación de radicales  $\text{OH}^\bullet$  (Giménez *et al.*, 1999; Bahnemann, 2004).

El Cuadro 11, muestra las eficiencias (en forma de porcentaje) de degradación de 2,5-DCF en solución acuosa por fotólisis y fotocátalisis solar, determinadas en condiciones de alta y baja intensidad de radiación solar ( $847.4 \text{ W/m}^2$  y  $453.6 \text{ W/m}^2$ , respectivamente), con pendientes (20° y 26°) y flujos establecidos (355 L/h y 407 L/h). Como se observa en el Cuadro 11, las eficiencias (%) de degradación de 2,5-DCF (por DQO, mg/L) en solución acuosa por fotocátalisis solar, para condiciones de alta intensidad de radiación solar, son siempre superiores a las obtenidas a baja intensidad, independientemente de la pendiente de la superficie fotocatalizador/soporte ( $\text{TiO}_2/\text{vidrio}$ ) y del flujo (L/h) elegido, lo que coincide con las teorías de máxima eficiencia de degradación de materia orgánica sobre  $\text{TiO}_2$ , por fotocátalisis solar heterogénea (Feitz *et al.*, 2000; Zhao y Yang, 2003).

Cuadro 11. Eficiencias de degradación (%) de 2,5-DCF en solución acuosa por fotólisis y por fotocátalisis solar (TiO<sub>2</sub>/vidrio, a partir de TBT como precursor), en condiciones de alta y baja intensidad de radiación solar.

Pendiente/Flujo Exp (°) L/h	Fotólisis solar (vidrio)		Fotocátalisis solar (TiO <sub>2</sub> /vidrio)	
	[2,5-DCF] <sub>i</sub> (covariable) (mg/L)	Degradación 2,5-DCF DQO (%)	[2,5-DCF] <sub>i</sub> (covariable) (mg/L)	Degradación 2,5-DCF DQO (%)
Exp <sup>alta</sup> 20 355	86.0	59.3 <sup>a</sup>	79.0	98.7 <sup>a</sup>
Exp <sup>alta</sup> 20 407	87.0	56.3 <sup>a</sup>	76.0	99.9 <sup>b</sup>
Exp <sup>alta</sup> 26 355	92.0	70.7 <sup>a</sup>	85.0	98.8 <sup>a</sup>
Exp <sup>alta</sup> 26 407	96.0	69.8 <sup>a</sup>	85.0	94.1 <sup>b</sup>
Exp <sup>baja</sup> 20 355	90.0	56.7 <sup>b</sup>	84.0	83.3 <sup>a</sup>
Exp <sup>baja</sup> 20 407	93.0	53.8 <sup>c</sup>	98.0	82.6 <sup>b</sup>
Exp <sup>baja</sup> 26 355	73.0	68.5 <sup>b</sup>	66.0	86.3 <sup>b</sup>
Exp <sup>baja</sup> 26 407	80.0	66.3 <sup>b</sup>	77.0	67.5 <sup>a</sup>

[2,5-DCF]<sub>i</sub>: Concentración inicial de 2,5-DCF en solución acuosa (covariable).

Exp<sup>alta</sup>, Exp<sup>baja</sup>: Experimentos realizados en condiciones de alta y baja intensidad de radiación y temperatura.

(°): Pendiente de la superficie del reactor.

Error estándar: Desviación estándar entre la raíz cuadrada del tamaño de la muestra (a<b<c). En donde el error estándar promedio para ambas variables de respuesta es  $\pm 3.55$ .

## 6.4 ANÁLISIS CINÉTICO

### 6.4.1 Cinética de inactivación de bacterias *E. coli* y coliformes totales en EMTB de la EDAR de Salamanca, España mediante fotólisis (UV-C) y fotocátalisis (UV-C/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>)

Se determinaron los parámetros cinéticos para la inactivación de bacterias *E. coli* y coliformes totales en EMTB de la EDAR de Salamanca (Figura 30 y Figura 31), así como de la EDAR de Monleras (Figura 32), España, mediante radiación UV-C con ausencia y presencia de fotocatalizador UBE, encontrando una cinética de reacción de primer orden ( $n=1$ ) tanto por fotólisis como por fotocátalisis, para la inactivación de bacterias *E. coli* (Figuras 30a, 31a y 32a), así como para la inactivación de coliformes totales (Figuras 30b, 31b y 32b).

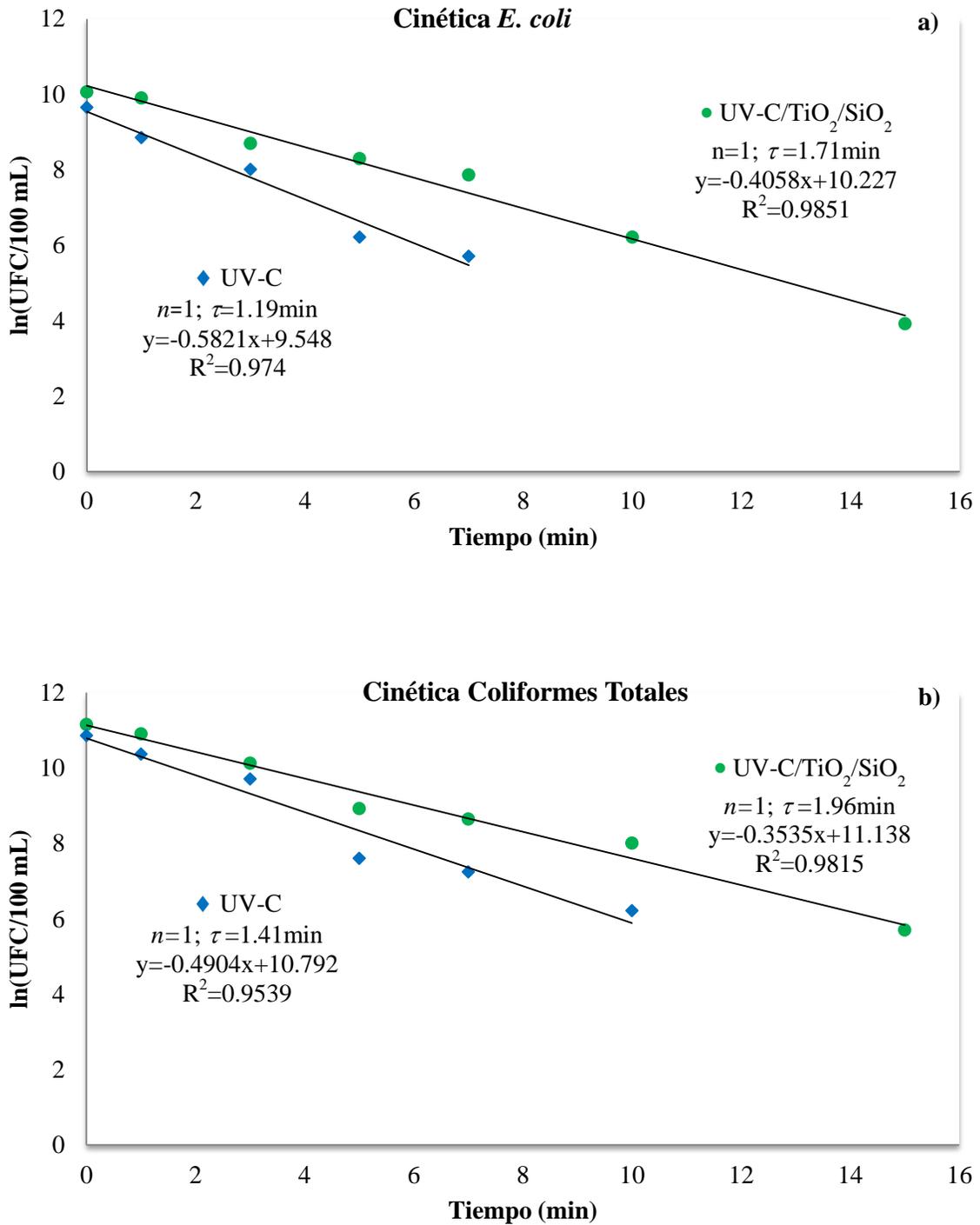


Figura 30. Cinética de inactivación de bacterias: a) *E. coli* y b) CT en EMTB de la EDAR de Salamanca, España, por fotólisis (UV-C) y por fotocatalisis (UV-C/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>).

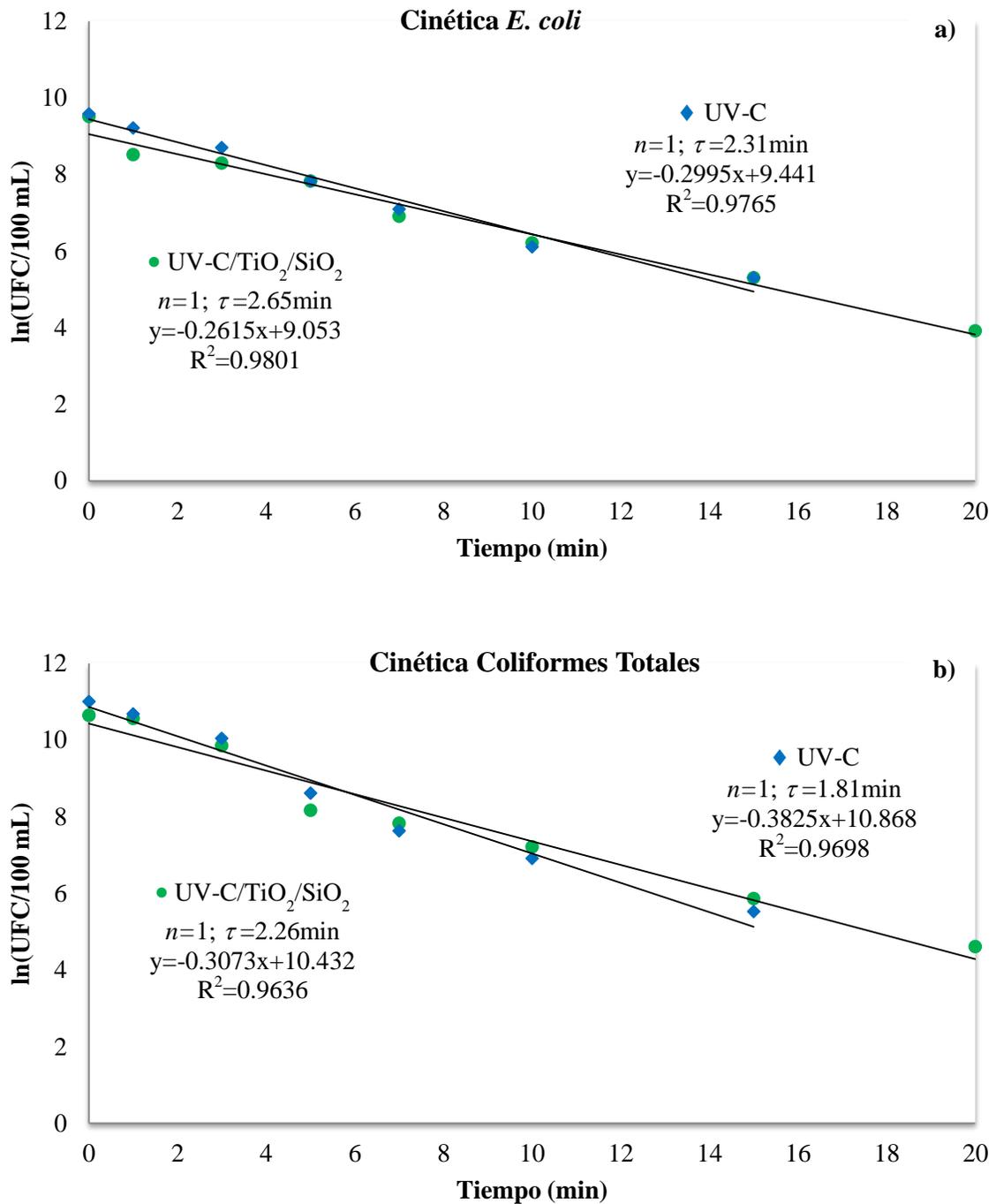


Figura 31. Cinética de inactivación de bacterias: a) *E. coli* y b) CT en EMTB de la EDAR de Salamanca, España, por fotólisis (UV-C) y por fotocatalisis (UV-C/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>) para experimentos de repetición.

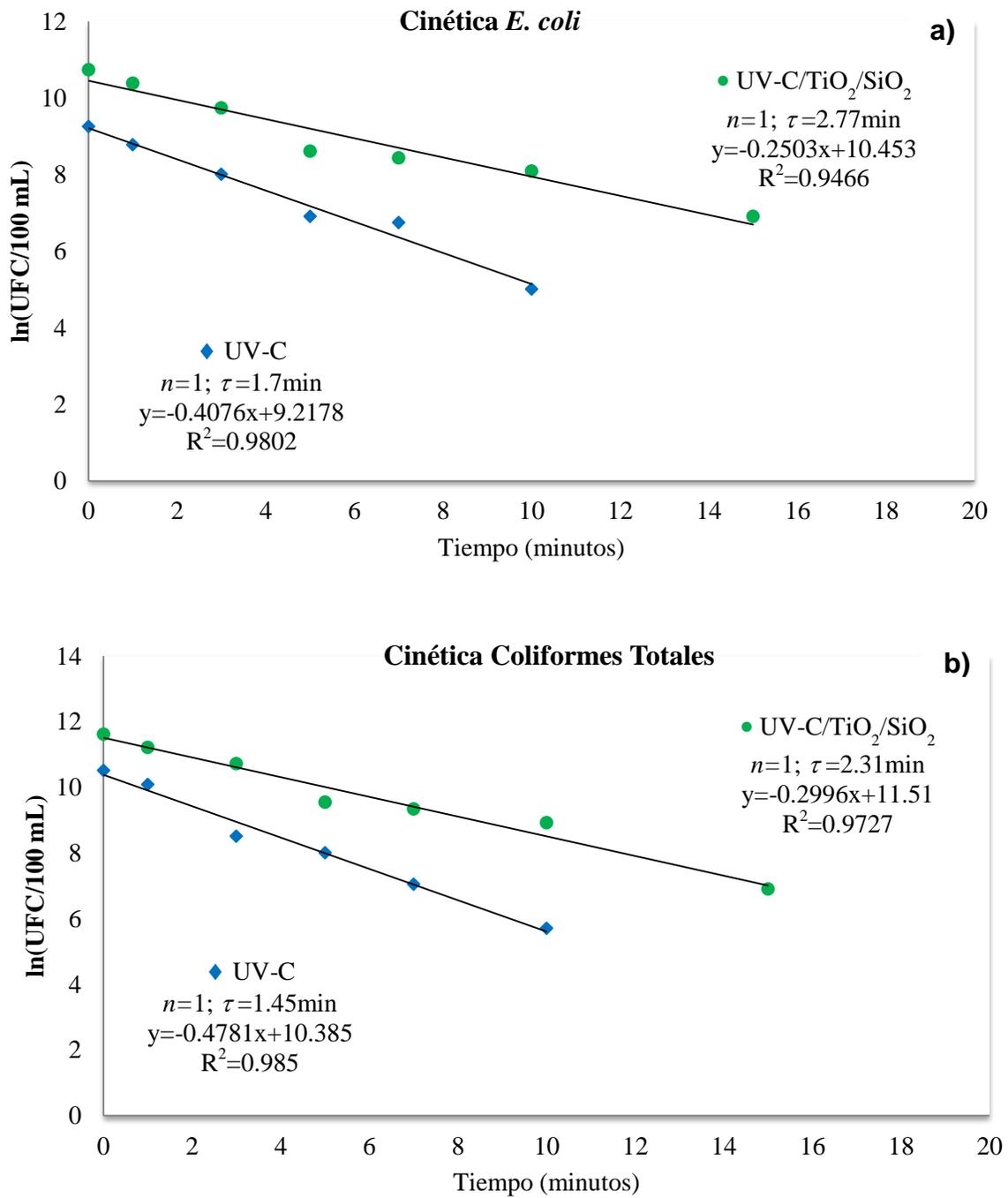


Figura 32. Cinética de inactivación de bacterias a) *E. coli* y b) CT en EMTB de la EDAR de Monleras, España, por fotólisis y fotocatalisis.

El coeficiente de determinación ( $R^2$ ) calculado para todos los experimentos realizados con EMTB de las EDAR de Salamanca y Monleras, España, tanto para la inactivación de bacterias *E. coli* por fotólisis:  $0.9740 \leq R^2$ , como por fotocatalisis heterogénea:  $0.9466 \leq R^2$  (Figuras 30a, 31a y 32a), así como para la inactivación de coliformes totales por fotólisis:  $0.9539 \leq R^2$ , como por fotocatalisis:  $0.9636 \leq R^2$  (Figuras 30b, 31b y 32b), confirma el orden de la reacción ( $n=1$ ) y satisface el método gráfico para el cálculo de las constantes de velocidad, tanto para fotólisis ( $k_{FT}$ ), como para fotocatalisis ( $k_{FC}$ ).

Las constantes de velocidad obtenidas para la inactivación de bacterias en EMTB de las EDAR de Salamanca y Monleras, España: *E. coli* por fotólisis mediante radiación UV-C ( $k_{FT}=0.5821 \text{ min}^{-1}$ ,  $0.2995 \text{ min}^{-1}$  y  $0.4076 \text{ min}^{-1}$ ), son mayores a las obtenidas por fotocatalisis mediante el sistema UV-C/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> ( $k_{FC}=0.4058 \text{ min}^{-1}$ ,  $0.2615 \text{ min}^{-1}$  y  $0.2503 \text{ min}^{-1}$ ) para la misma reacción de inactivación de *E. coli* (Figuras 30a, 31a y 32a). Por lo tanto se obtuvo el menor tiempo de vida media para inactivar las bacterias por fotólisis ( $\tau=1.19 \text{ min}$ ,  $2.3 \text{ min}$  y  $1.7 \text{ min}$ ), que la requerida por fotocatalisis ( $\tau=1.71 \text{ min}$ ,  $2.65 \text{ min}$  y  $2.77 \text{ min}$ ).

Las magnitudes de las constantes de velocidad promedio de inactivación de *E. coli* en EMTB de la EDAR de Salamanca, España fueron:  $k'_{FT}=0.4408 \text{ min}^{-1}$  y  $k'_{FC}=0.3336 \text{ min}^{-1}$ , por fotólisis y fotocatalisis, respectivamente, y su correspondiente vida media es 1.57 y 2.0 min. Los resultados de la constante de velocidad promedio por fotólisis en la inactivación de *E. coli* en EMTB de la EDAR de Salamanca, ( $k'_{FT}=0.4408 \text{ min}^{-1}$ ) así como en EMTB de la EDAR de Monleras, España ( $k_{FT}=0.4076 \text{ min}^{-1}$ ) son consistentes con lo reportado por Marugán *et al.* (2008), quienes inactivaron *E. coli* en agua desionizada por fotólisis UV-C, en 1 L de solución con  $10^6$  UFC/mL de concentración inicial, encontrando un orden de reacción ( $n=1$ ), y una constante de velocidad de inactivación de la bacteria  $k_{FT}=0.440 \text{ min}^{-1}$ , después de 60 min de reacción.

De acuerdo con lo anterior y teniendo como referencia las magnitudes de las constantes de velocidad promedio; se observa una eficiencia comparativa de inactivación de *E. coli* en EMTB de la EDAR de Salamanca, España 24.32 % mayor

---

por fotólisis que por fotocátalisis y una eficiencia comparativa de 38.59 % mayor por fotólisis con respecto a la fotocátalisis en la inactivación de *E. coli* en EMTB de la EDAR de Monleras, España, no obstante que ambos PAOs sean muy efectivos en la inactivación de esas bacterias en tiempos cortos y que ambos cumplan, también, con la normatividad establecida para la calidad del agua (MAGRAMA, 2007).

Las constantes de velocidad obtenidas para la inactivación de bacterias en EMTB de las EDAR de Salamanca y Monleras, España: coliformes totales por fotólisis mediante radiación UV-C ( $k_{FT} = 0.4904 \text{ min}^{-1}$ ,  $0.3825 \text{ min}^{-1}$  y  $0.4781 \text{ min}^{-1}$ ), son mayores a las obtenidas por fotocátalisis mediante el sistema UV-C/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> ( $k_{FC} = 0.3535 \text{ min}^{-1}$ ,  $0.3073 \text{ min}^{-1}$  y  $0.2996 \text{ min}^{-1}$ ) para la misma reacción de inactivación de coliformes totales (Figuras 30b, 31b y 32b). Por lo tanto se obtuvo el menor tiempo de vida media para inactivar las bacterias por fotólisis ( $\tau = 1.41 \text{ min}$ ,  $1.81 \text{ min}$  y  $1.45 \text{ min}$ ), que la requerida por fotocátalisis ( $\tau = 1.96 \text{ min}$ ,  $2.26 \text{ min}$  y  $2.31 \text{ min}$ ).

Las magnitudes de las constantes de velocidad promedio de inactivación de coliformes totales, determinadas en este trabajo, fueron:  $k'_{FT} = 0.4364 \text{ min}^{-1}$  y  $k'_{FC} = 0.3304 \text{ min}^{-1}$ , por fotólisis y fotocátalisis, respectivamente, y su correspondiente vida media es 1.59 y 2.1 min. De acuerdo con lo anterior y teniendo como referencia las magnitudes de las constantes de velocidad promedio; se observa una eficiencia comparativa de inactivación de coliformes totales en EMTB de la EDAR de Salamanca, España, 24.29 % mayor por fotólisis que por fotocátalisis y una eficiencia comparativa de 37.33 % mayor por fotólisis con respecto a la fotocátalisis en la inactivación de *E. coli* en EMTB de la EDAR de Monleras, España.

En el Cuadro 12, para su fácil comparación, se muestran las constantes de velocidad de inactivación de *E. coli* y coliformes totales en EMTB de las EDAR de Salamanca y Monleras, España así como sus respectivos valores de vida media ( $\tau_{1/2}$ ) obtenidos con los experimentos de fotólisis (UV-C) y fotocátalisis (UV-C/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>).

Cuadro 12. Constantes de velocidad y vida media de los experimentos para la inactivación de *E. coli* y coliformes totales en EMTB de las EDAR de Salamanca y Monleras, España.

EDAR (España)	Bacterias	Fotólisis (UV-C)		Fotocatálisis (UV-C/SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> )	
		$k_{FT}$ (min <sup>-1</sup> )	$\tau_{1/2}$ (min)	$k_{FC}$ (min <sup>-1</sup> )	$\tau_{1/2}$ (min)
Salamanca	<i>E. coli</i>	0.5821	1.19	0.4058	1.71
	CT <sup>1</sup>	0.4904	1.41	0.3535	1.96
	<i>E. coli</i>	0.2995	2.31	0.2615	2.65
	CT <sup>1</sup>	0.3825	1.81	0.3073	2.26
Monleras	<i>E. coli</i>	0.4076	1.70	0.2503	2.77
	CT <sup>1</sup>	0.4781	1.45	0.2996	2.31

CT<sup>1</sup>: Coliformes totales.

$k_{FT}$ : Constante de velocidad de inactivación fotolítica.

$k_{FC}$ : Constante de velocidad de inactivación fotolítica.

$\tau_{1/2}$ : Vida media.

#### 6.4.2 Cinética de inactivación de coliformes fecales en EMTB de la PTAR “Oriente” de Durango, México mediante fotólisis y fotocátalisis solar con TiO<sub>2</sub> sobre vidrio (1/10 m<sup>2</sup>) en un fotorreactor solar

Las constantes de velocidad de inactivación fueron calculadas como la pendiente de la curva exponencial del NMP/100 mL de coliformes fecales en la muestra con respecto al tiempo en cada experimento, para una cinética de primer orden. La constante de inactivación fue calculada para el tratamiento solar/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=5 mM y pH inicial del EMTB de la PTAR de Durango, México de 4.5 y 9.5, donde los coeficientes de determinación para las cinéticas fueron  $0.855 \leq R^2 \leq 0.935$ , siendo los valores  $0.2476 \text{ min}^{-1}$  y  $0.2864 \text{ min}^{-1}$ , respectivamente; además de sus vidas medias de 2.78 min y 2.42 min que demuestran también la eficiencia de los experimentos. Un trabajo de investigación similar al nuestro es el de Bichai *et al.* (2012), quienes utilizaron la fuente de radiación solar natural y aguas residuales reales, reportando valores de la constante de inactivación  $k=0.0105$  y  $0.0068 \text{ min}^{-1}$  bajo dosis de 5 y 10 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, respectivamente; sin embargo, sus valores de  $k$  son menores a los reportados en esta investigación debido principalmente a las diferencias entre aguas

reales, su valor inicial de pH y dosis de  $H_2O_2$ , ocasionando por lo tanto en nuestro trabajo, tiempos de inactivación menores.

Las constantes de velocidad de inactivación no fueron posibles de calcular en todos los experimentos de este trabajo debido a que la cinética de inactivación no se ajustó a primer orden. En los experimentos bajo  $H_2O_2=1$  mM, la variación entre la concentración inicial ( $t = 0$  min) y final ( $t = 60$  min) fue mínima ( $<1\text{Log}$ ); por otro lado, bajo dosis de  $H_2O_2=10$  mM la inactivación del total de coliformes fecales se alcanzó en tiempos muy cortos (1 min a 5 min), por estas razones el coeficiente de determinación se alejó de 1, siendo aproximado a  $R^2 \approx 0.7$ .

#### **6.4.3 Cinética de degradación de 2,5-diclorofenol en solución acuosa mediante fotólisis y fotocátalisis solar (con $TiO_2$ ) en un fotorreactor solar de $1\text{ m}^2$**

El Cuadro 13, muestra las constantes cinéticas para la degradación de 2,5-DCF en términos de DQO en solución acuosa por fotólisis (sobre placa de vidrio) y por fotocátalisis solar ( $TiO_2$ /vidrio, a partir de TBT como precursor), determinadas por la cinética formal (ecuación 22), para el caso de la fotólisis ( $k_f$ ) y para fotocátalisis solar heterogénea ( $k_{op}$ ). La degradación sigue un orden de reacción  $n=1$ , y como bien se observa, los mejores resultados obtenidos ( $k_{op}$ ) corresponden siempre a experimentos realizados por fotocátalisis en condiciones de alta intensidad de radiación solar ( $847.4\text{W}/\text{m}^2$ ) y de temperatura, superando, en todos los casos, las correspondientes magnitudes obtenidas por fotocátalisis solar en condiciones de baja intensidad de radiación y de temperatura, así como por fotólisis ( $k_f$ ), manteniendo relación con las eficiencias de degradación reportadas en la sección 6.3.2.2 (Cuadro 11).

Las constantes operacionales ( $k_{op}$ ) obtenidas en esta investigación (Cuadro 13), son consistentes en orden y mayores en magnitud a las reportadas por otros autores en la degradación de fenol y clorofenoles. Lopez-Ojeda *et al.* (2011), estudiaron la oxidación fotoelectrocatalítica de fenol y de 4-clorofenol con un soporte de titanio impregnado con  $TiO_2$ , dando seguimiento a la degradación en términos de DQO, reportando constantes cinéticas de degradación  $k_{op}=2.17 \times 10^{-5}$  y  $k_{op}=1.66 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ ,

---

respectivamente. Por otra parte, Herrmann *et al.* (1999b), utilizaron un reactor solar tipo CPC en la degradación de 4-clorofenol en solución acuosa con carbón activado y  $\text{TiO}_2$ , obteniendo constantes cinéticas en el orden de  $k_{op}=6.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ .

Cuadro 13. Constantes cinéticas de degradación de 2,5-DCF en solución acuosa por fotólisis y por fotocatalisis solar ( $\text{TiO}_2$ /vidrio, a partir de TBT como precursor), comparadas mediante el estadístico t-Student, en términos de la variable de respuesta DQO.

Exp <sup>1</sup>	Fotólisis solar (vidrio)			Fotocatalisis solar ( $\text{TiO}_2$ /vidrio)			Energía de activación
	T° (°) L/h (°C)	k <sub>f</sub> (min <sup>-1</sup> )	T <sub>1/2</sub> (min)	T° (°C)	k <sub>op</sub> (min <sup>-1</sup> )	T <sub>1/2</sub> (min)	E <sub>a</sub> (kcal/mol)
20 355	21	0.0130±0.0051	53.32	18	0.0234±0.0069	29.62	21.33
20 355	31	0.0146±0.0037	47.47	30	0.0999±0.0268	6.94	
20 407	19	0.0122±0.0018	56.81	20	0.0282±0.0020	24.58	20.20
20 407	30	0.0124±0.0017	55.90	30	0.0880±0.0017	7.88	
26 355	19	0.0172±0.0028	40.30	18	0.0203±0.0022	34.14	21.02
26 355	30	0.0195±0.0022	35.55	28	0.0674±0.0164	10.28	
26 407	20	0.0125±0.0023	55.45	19	0.0177±0.0023	39.16	21.97
26 407	30	0.0158±0.0035	43.87	29	0.0615±0.0225	11.27	

Constantes cinéticas obtenidas en 60min de reacción para ambos procesos.

Covariables experimentales: Conc. inicial de 2,5-DCF, intensidad de radiación solar y temperatura.

Exp<sup>1</sup>: Experimentos realizados en distintas condiciones de pendiente del reactor y flujo.

(°): Pendiente de la superficie del reactor.

E<sub>a</sub>: Calculada para fotocatalisis solar a distintas T° (°C) e idénticas condiciones pendiente-flujo.

k<sub>f</sub>: Constante de velocidad para la fotólisis.

k<sub>op</sub>: Constante operacional para fotocatalisis.

El Cuadro 13, también muestra los valores de energía de activación (E<sub>a</sub>) del proceso fotocatalítico para este estudio: E<sub>a</sub>=21.33 kcal/mol para 20° y 355L/h, E<sub>a</sub>=20.20 kcal/mol para 20° y 407L/h, E<sub>a</sub>=21.02 kcal/mol para 26° y 355L/h, y E<sub>a</sub>=21.97 kcal/mol para 26° y 407L/h, que mantienen dependencia con respecto a las condiciones de pendiente y flujo del sistema heterogéneo  $\text{TiO}_2$ /vidrio e indican, también, la dependencia del proceso con la temperatura, lo cual es señalado por otros autores (Gaya y Abdullah, 2008), quienes reportan la dependencia experimental de la actividad catalítica con la temperatura, en conformidad con la

ecuación (23 y 24) de Arrhenius para reacciones de primer orden ( $n=1$ ). Los resultados de energía de activación muestran un grado de comparación con las magnitudes de reportes tempranos de otros investigadores, quienes reportan la energía de activación para la degradación de 4-clorofenol mediante fotocátalisis homogénea utilizando  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 y su activación con lámparas que emiten radiación UV. Hofstadler *et al.* (1994), reportaron  $E_a=20.6$  KJ/mol en el rango de temperatura de 10-60 °C; años después para la degradación de 2,4-DCF, Chen y Ray (1999), obtuvieron  $E_a=13.72$  KJ/mol en el rango de temperatura de 15-50 °C. Sin embargo, es posible que las diferencias en las energías de activación encontradas en este trabajo de investigación se deban al fotocatalizador utilizado, al tipo de contaminante orgánico (4-clorofenol, 2,4-DCF y 2,5-DCF), a la fuente de energía para activar el fotocatalizador (UV vs radiación solar) y el más importante, debido al tipo de proceso (homogéneo vs heterogéneo) y a la fuente de temperatura (inducida en laboratorio vs ambiental) y al intervalo de temperaturas (en este trabajo  $\approx 20-30$  °C).

## 6.5 ANÁLISIS ESTADÍSTICO

### 6.5.1 Análisis de varianza en la inactivación de *E. coli* y coliformes totales en EMTB de la EDAR de Salamanca, España mediante fotólisis (UV-C) y fotocátalisis (UV-C/ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ )

Se realizó un análisis de varianza (ANOVA) por tiempos de muestreo al diseño factorial 2x2 con covariable y mediciones repetidas en la inactivación de *E. coli* y coliformes totales presentes en EMTB de la EDAR de Salamanca, España, mediante fotólisis (UV-C) y fotocátalisis (UV-C/ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ). El ANOVA se muestra en el Cuadro 11, donde se encontraron diferencias significativas ( $p<0.05$ ) en la covariable (UFC/100 mL iniciales) a los tiempos 1, 7, 10 y 20 min, menor significancia ( $p\approx 0.1$ ) se observa en los tiempos 3 y 5 min. Estas diferencias se observan claramente en el Cuadro 6 (sección 6.1.1.2), en donde los datos de UFC/100 mL iniciales son todos distintos (mínimo  $1.35 \times 10^4$  y máximo  $7.0 \times 10^4$  UFC/100 mL). A los 15 min de

experimentación no se encontraron significancias debido a que el coeficiente de variación (CV) en las unidades UFC/100 mL a este tiempo (CV=0.80), es menor que el CV al minuto 10 y 20 de iniciada la reacción (CV=1.01 y CV=1.98, respectivamente), en donde se encontraron diferencias significativas.

El factor bacteria fue significativo ( $p < 0.05$ ) en los tiempos 1, 3, 7 y 10 min de reacción (Cuadro 14), menos significativo ( $p \approx 0.1$ ) lo fue al minuto 5, y no significativo a los 15 y 20 min. La significancia del factor bacteria en los primeros tiempos de reacción se debe a que se inactivan, en algunos casos, más de la mitad de las bacterias (UFC/100 mL) encontradas en el tiempo inmediato anterior. Al minuto 15 y 20, no se encontró significancia debido al escaso número de bacterias presentes por desactivar, menos de 400 UFC/100 mL, comparado con los primeros tiempos de reacción (Cuadro 4).

Cuadro 14. Análisis de varianza (ANOVA) de las mediciones repetidas de *Escherichia coli* y Coliformes Totales a diferentes tiempos de reacción.

Tiempo (min)	1		3		5		7	
Fuente	F <sup>a</sup>	p <sup>b</sup>						
PAO <sup>c</sup>	3.90	0.1426	0.71	0.4620	3.74	0.1487	26.96	0.0139
Bacteria	96.08	0.0023	97.32	0.0022	6.18	0.0888	24.65	0.0157
UFC/100 mL inicial <sup>d</sup>	11.23	0.0440	5.19	0.1071	7.43	0.0722	26.49	0.0142
Tiempo (min)	10		15		20			
Fuente	F <sup>a</sup>	p <sup>b</sup>	F <sup>a</sup>	p <sup>b</sup>	F <sup>a</sup>	p <sup>b</sup>		
PAO <sup>c</sup>	15.29	0.0297	1.20	0.3528	16.47	0.0270		
Bacteria	25.61	0.0149	1.20	0.3528	1.83	0.2691		
UFC/100 mL inicial <sup>d</sup>	11.51	0.0427	0.07	0.8052	34.95	0.0097		

F<sup>a</sup>: Estadístico de Fisher

p<sup>b</sup>: Significancia

PAO<sup>c</sup>: Proceso avanzado de oxidación

UFC/100 mL inicial<sup>d</sup>: Unidades formadoras de colonias iniciales por cada 100 mL (covariable).

El PAO fue también significativo para el ANOVA en las mediciones repetidas (Cuadro 14), en donde se cumple que  $p < 0.05$  a los tiempos 7, 10 y 20 min de reacción. Estas diferencias significativas se deben principalmente al mecanismo de inactivación de las bacterias, siendo más eficiente el PAO mediante fotólisis UV-C (Benabbou *et al.*, 2007; Paleologou *et al.*, 2007; Marugán *et al.*, 2008), al disminuir la cantidad de

bacterias por inactivar se presenta un aumento en la eficiencia de inactivación en el PAO por fotólisis debido a la absorción de la radiación UV-C por parte del ADN de las bacterias, alcanzando rápidamente su inactivación; mientras en el caso del PAO por fotocátalisis, las bacterias se inactivan en menor cantidad debido al tiempo que transcurre hasta que tienen contacto con la superficie del fotocatalizador, momento en que los radicales  $\text{OH}^\bullet$  causan daño a la pared celular y por consecuencia se alcanza su inactivación.

En el Cuadro 15, se muestra el análisis de varianza general aplicado al diseño factorial 2x2 con covariable y mediciones repetidas, mostrando la covariable (UFC/100 mL iniciales) con el tiempo una diferencia altamente significativa ( $p < 0.0001$ ). Esta significancia se confirma en el Cuadro 14, donde la covariable (UFC/100 mL iniciales) presentó mayor significancia en las mediciones repetidas ( $p < 0.05$  en los tiempos de reacción 1, 7, 10 y 20 min;  $p \approx 0.1$  en los tiempo 3 y 5 min).

Cuadro 15. Análisis de varianza (ANOVA) general para el diseño factorial 2x2 con covariable y mediciones repetidas.

Fuente	g.l. <sup>a</sup>	SC <sup>b</sup>	CM <sup>c</sup>	F <sup>d</sup>	p <sup>e</sup>
Tiempo	6	8494802.9	1415800.5	0.43	0.8486
Tiempo* PAO <sup>f</sup>	6	35307787.4	5884631.2	1.79	0.1575
Tiempo*Bacteria	6	20237858.9	3372976.5	1.03	0.4397
Tiempo* UFC/100 mL inicial <sup>g</sup>	6	183979011.0	30663168.6	9.34	<0.0001
Tiempo*PAO*Bacteria	6	18841046.2	3140174.4	0.96	0.4812
Error	18	59115274.3	3284181.9		

g.l.<sup>a</sup>: Grados de libertad.

SC<sup>b</sup>: Suma de cuadrados

CM<sup>c</sup>: Cuadrados medios

F<sup>d</sup>: Estadístico de Fisher

p<sup>e</sup>: Significancia

PAO<sup>f</sup>: Proceso avanzado de oxidación

UFC/100 mL inicial<sup>g</sup>: Unidades formadoras de colonias iniciales por cada 100 mL (Covariable).

En el Cuadro 15, se observa que las interacciones: Tiempo\*PAO, Tiempo\*Bacteria y la triple interacción: Tiempo\*PAO\*Bacteria, no presentan diferencias significativas, debido a que tanto la bacteria *E. coli* como los coliformes totales se pueden inactivar

totalmente, ya sea por fotólisis o por fotocatalisis y que los diferentes tiempos de inactivación total se atribuyen a la concentración inicial de bacterias.

#### 6.5.1.1 Comparación de constantes $k_{FT}$ y $k_{FC}$ mediante la prueba t-Student, obtenidas en la inactivación de *E. coli* y coliformes totales en EMTB de la EDAR de Salamanca, España mediante fotólisis (UV-C) y fotocatalisis (UV-C/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>)

El Cuadro 16, muestra la comparación de las constantes cinéticas de velocidad de inactivación de bacterias coliformes en EMTB de la EDAR de Salamanca, España, por PAO (fotólisis y fotocatalisis). En el Cuadro 16a, se muestra el análisis de la comparación de las constantes cinéticas de inactivación por PAO, para los experimentos iniciales llevados a cabo por fotólisis ( $k_{FT}$ ) y por fotocatalisis ( $k_{FC}$ ), y el Cuadro 16b, muestra el mismo análisis para la repetición de esos experimentos. Los resultados muestran diferencias altamente significativas ( $p < 0.0016$ ) en la inactivación de *E. coli* y coliformes totales por fotólisis y por fotocatalisis (Cuadros 16a y 16b). Las diferencias se pueden comprobar en las gráficas de la cinética de reacción (Figuras 30a, 30b, 31a y 31b), en donde la inactivación total de *E. coli* y coliformes totales se logró en menores tiempos de inactivación por fotólisis, originando con ello, menores magnitudes de vida media ( $\tau$ ) y mayores magnitudes de la constante fotolítica ( $k_{FT}$ ), con respecto a la constante del proceso fotocatalítico ( $k_{FC}$ ).

Cuadro 16. Comparación de las constantes cinéticas de inactivación de bacterias coliformes por tipo de proceso, mediante la prueba t-Student. a) Para experimentos iniciales, b) Para repetición de experimentos y c) Para constantes promedio.

	Fotólisis (FT)			Fotocatalisis (FC)			Parámetros con prueba t-Student			
	$k_{FT}$ (min <sup>-1</sup> )	Error	Ob. <sup>a</sup>	$k_{FC}$ (min <sup>-1</sup> )	Error	Ob. <sup>a</sup>	g.l. <sup>b</sup>	t <sub>crítica</sub>	t <sub>calc.</sub>	p <sup>c</sup>
a)										
<i>E. coli</i>	0.5821	0.05489	5	0.4058	0.02230	7	10	2.23	6.7927	0.00004
CT	0.4904	0.05387	6	0.3535	0.02172	7	11	2.20	5.8318	0.00011
b)										
<i>E. coli</i>	0.2995	0.02076	7	0.2615	0.01519	8	13	2.16	3.9964	0.00152
CT	0.3825	0.03016	7	0.3073	0.02437	8	13	2.16	5.2556	0.00015

$k_{FT}$ : Constante de velocidad (fotólisis)

$k_{FC}$ : Constante de velocidad (fotocatalisis)

Ob.<sup>a</sup>: Observaciones

g.l.<sup>b</sup>: Grados de libertad

p<sup>c</sup>: Significancia

El Cuadro 17, muestra la comparación de las constantes cinéticas de velocidad de inactivación de bacterias coliformes en EMTB de la EDAR de Monleras, España, por PAO (fotólisis y fotocátalisis). Los resultados muestran diferencias altamente significativas ( $p < 0.0016$ ) en la inactivación de *E. coli* y coliformes totales por fotólisis y por fotocátalisis (Cuadro 17). Las diferencias se pueden comprobar en las gráficas de la cinética de reacción (Figuras 32a y 32b), en donde la inactivación total de *E. coli* y coliformes totales se logró en menores tiempos de inactivación por fotólisis.

Cuadro 17. Comparación de las constantes cinéticas de inactivación de bacterias en EMTB de la EDAR de Monleras, España.

	Fotólisis (FT)			Fotocátalisis (FC)			Parámetros con prueba t-Student			
	$k_{FT}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	Error	Ob. <sup>a</sup>	$k_{FC}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	Error	Ob. <sup>a</sup>	g.l. <sup>b</sup>	$t_{\text{crítica}}$	$t_{\text{calc.}}$	$p^c$
a)										
<i>E. coli</i>	0.4076	0.02893	6	0.2503	0.02659	7	11	2.2	4.005	0.00207
CT	0.4781	0.02948	6	0.2996	0.02245	7	11	2.2	4.816	0.00053

$k_{FT}$ : Constante de velocidad (fotólisis)

$k_{FC}$ : Constante de velocidad (fotocátalisis)

Ob.<sup>a</sup>: Observaciones

g.l.<sup>b</sup>: Grados de libertad

$p^c$ : Significancia

La comparación de las constantes de velocidad por fotólisis ( $k_{FT}$ ) y fotocátalisis ( $k_{FC}$ ) en la inactivación de *E. coli* y coliformes totales, tanto en EMTB de la EDAR de Salamanca como de Monleras, España, mostraron diferencias altamente significativas, por lo que se puede afirmar que el sistema de tratamiento previo de los EMTB no afecta en el proceso de inactivación mediante los PAO (fotólisis y fotocátalisis).

### 6.5.2 Análisis de varianza para la inactivación de coliformes fecales en EMTB de la PTAR “Oriente” de Durango, México en un fotorreactor solar

El Cuadro 18, muestra el análisis de varianza realizado al diseño factorial 2x4x4 con covariables durante los experimentos de inactivación de coliformes fecales en EMTB de la PTAR “Oriente” de Durango, México, en donde la variable de respuesta es el NMP/100 mL de coliformes fecales, determinado a la muestra conservada en la oscuridad durante 24 h (análisis de reactivación). El ANOVA mostró diferencias significativas ( $p \leq 0.05$ ) en los factores pH,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , en la interacción  $\text{pH} \times \text{H}_2\text{O}_2$ , así como

en la covariable radiación solar. En el factor PAO no se encontraron diferencias significativas, sin embargo, las interacciones del PAO y los factores PAO\*pH, PAO\*H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y la triple interacción PAO\*pH\*H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> presentaron diferencias altamente significativas, teniendo consistencia con los principios teóricos del PAO por fotocatalisis donde la generación de radicales OH• se ve afectada entre otros parámetros por el pH (Friedman *et al.*, 2010) y por la adición de agentes oxidantes a la muestra con el contaminante como el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Gálvez *et al.*, 2001).

Cuadro 18. Análisis de varianza (ANOVA) para el diseño factorial 2x4x4 con covariables.

	Fuente	F <sup>a</sup>	p <sup>b</sup>
Factor	PAO <sup>c</sup> (Fotólisis o Fotocatalisis)	0.95	0.339
	pH	4.50	<b>0.012</b>
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Peróxido de hidrógeno)	3.26	<b>0.039</b>
Covariables	C <sub>o</sub> <sup>d</sup> (Coliformes fecales al t=0)	2.73	0.112
	Temperatura	2.43	0.132
	Radiación solar	7.86	<b>0.010</b>
	Evaporación	2.47	0.129
Interacciones entre factores	PAO*pH	4.31	<b>0.015</b>
	PAO* H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6.43	<b>0.002</b>
	pH* H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4.48	<b>0.001</b>
	PAO*pH* H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3.99	<b>0.003</b>
Interacciones entre covariables	Temperatura*PAO	0.10	0.756
	Temperatura*Radiación solar	0.21	0.652
	Radiación solar*Evaporación	1.21	0.281

F<sup>a</sup>: Estadístico de Fisher

p<sup>b</sup>: Significancia

PAO<sup>c</sup>: Proceso avanzado de oxidación

C<sub>o</sub><sup>d</sup>: NMP/100 mL inicial, Unidades formadoras de colonias iniciales por cada 100 mL.

#### 6.5.2.1 Superficie de respuesta para la inactivación de coliformes fecales en EMTB de la PTAR "Oriente" de Durango, México con un fotorreactor solar

La Figura 33, muestra gráficas tridimensionales de superficie de respuesta representando interacciones entre los parámetros (pH inicial y dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) que influyen en la inactivación fotolítica (33<sup>a</sup>) y fotocatalítica (33<sup>b</sup>) de coliformes fecales en EMTB de la PTAR de "Oriente" de Durango, México.

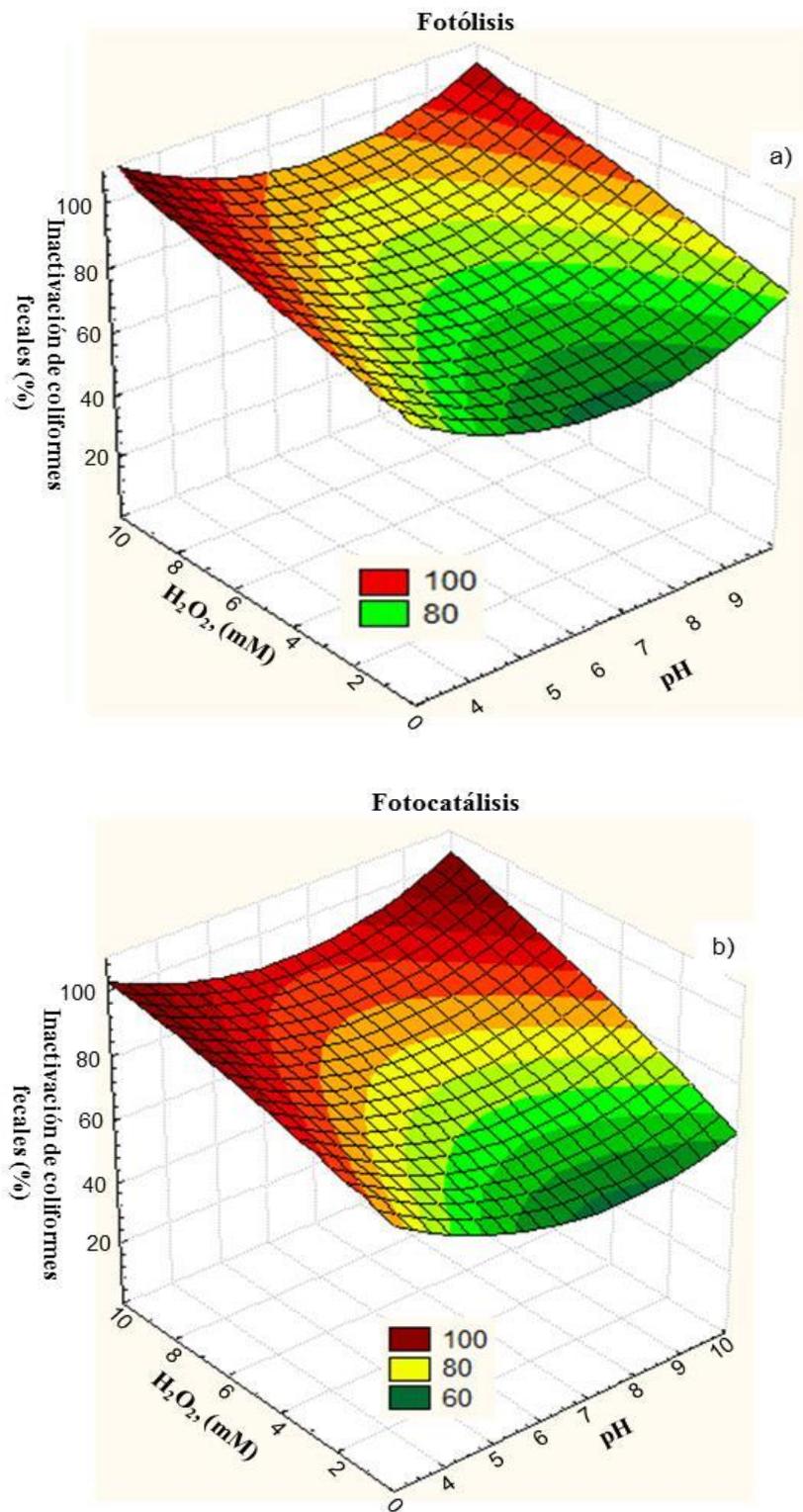


Figura 33. Superficie de repuesta para la inactivación de coliformes fecales en EMTB de la PTAR “Oriente” de Durango, México por a) fotólisis y b) fotocatalisis.

En la superficie de respuesta para fotólisis (Figura 33a) como para fotocátalisis (Figura 33b), el porcentaje de inactivación de los coliformes fecales incrementa conforme el pH inicial del EMTB de la PTAR “Oriente” de Durango, México, y se ajusta a valores lejanos de la neutralidad (ácido o alcalino), en ambos casos conforme se incrementa la dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0 a 10 mM).

El polinomio que expresa el porcentaje de inactivación de coliformes fecales mediante el proceso de fotólisis (ecuación 32) y fotocátalisis (ecuación 33) son los siguientes:

$$\begin{aligned} \% \text{ inactivación de CF} = & 130.0788 - 18.8969*(\text{pH}) + 3.1877*(\text{H}_2\text{O}_2) + 1.3982*(\text{pH})^2 + \\ & 0.0557*\text{pH}*\text{H}_2\text{O}_2 - 0.0363*(\text{H}_2\text{O}_2)^2 \end{aligned} \quad (\text{ec. 32})$$

$$\begin{aligned} \% \text{ inactivación de CF} = & 123.2723 - 17.0881*(\text{pH}) + 2.3151*(\text{H}_2\text{O}_2) + 1.1262*(\text{pH})^2 + \\ & 0.2513*\text{pH}*\text{H}_2\text{O}_2 - 0.0986*(\text{H}_2\text{O}_2)^2 \end{aligned} \quad (\text{ec. 33})$$

### **6.5.3 Análisis de varianza en la degradación de 2,5-Diclorofenol mediante fotólisis y fotocátalisis solar (con TiO<sub>2</sub>) en un fotorreactor solar de 1 m<sup>2</sup>**

En esta sección se muestra el análisis de varianza para el diseño experimental en la degradación de 2,5-DCF. Se plantearon dos diseños, el primero fue un diseño factorial 2<sup>3</sup> con covariables donde la variable de respuesta fue el porcentaje de degradación de 2,5-DCF al final de la reacción 60 minutos (sección 6.3.4.1), el segundo fue un diseño factorial 2<sup>3</sup> con covariables tendiendo como variable de respuesta la degradación de 2,5-DCF en términos de la DQO a los tiempos 0, 15, 30, 45 y 60 minutos de reacción (sección 6.3.4.2).

#### *6.5.3.1 Diseño factorial 2<sup>3</sup> con covariables*

El Cuadro 19, contiene el análisis de varianza para el diseño factorial 2<sup>3</sup> con covariables, teniendo como variable de respuesta el porcentaje de degradación de

2,5-DCF, dando seguimiento a la reacción en términos de la DQO. Se encontró diferencia significativa ( $p \approx 0.1$ ) en el factor PAO, mostrando consistencia este resultado con los porcentajes de degradación de 2,5-DCF donde fueron mayores siempre por fotocátalisis (Cuadro 11), bajo los diferentes niveles de flujo (355 L/h y 407 L/h) y ángulo de inclinación de la placa con el  $\text{TiO}_2$ , siendo esta la razón por la que los factores AI y Q (Cuadro 19) no mostraron significancias.

Cuadro 19. Análisis de varianza para el porcentaje (%) de degradación de 2,5-DCF en solución acuosa por fotólisis y por fotocátalisis solar, realizado mediante un diseño factorial  $2^3$  con covariables.

Variable de respuesta: DQO (mg/L)					
Factores	g.l.	SC	CM	F	p
PAO	1	522.776111	522.776111	3.75	0.0767
Q	1	221.449986	221.449986	1.59	0.2314
AI	1	282.977471	282.977471	2.03	0.1796
rad	1	416.675386	416.675386	2.99	0.1094
te	1	915.380962	915.380962	6.57	0.0249
Q*AI	1	1766.31192	1766.31192	12.67	0.0039
PAO*Q*AI	1	1527.60788	1527.60788	10.96	0.0062
te*PAO	1	1119.47799	1119.47799	8.03	0.0151
rad*PAO*Q*AI	4	2993.08646	748.271616	5.37	0.0103

Q: Flujo.

AI: Ángulo de inclinación de la superficie del reactor solar.

PAO: Proceso de oxidación (fotólisis o fotocátalisis solar).

rad: Intensidad de radiación solar.

te: Temperatura.

g.l: Grados de libertad.

SC: Suma de cuadrados

CM: Cuadrados medios.

F: Estadístico de Fisher.

p: Diferencia significativa.

Las covariables donde se encontraron diferencias significativas fueron la radiación solar y la temperatura, influyendo la primera directamente sobre el proceso de degradación a causa de la activación del  $\text{TiO}_2$  mediante fotones y por tanto, en la formación de radicales  $\text{OH}^\bullet$  altamente reactivos; la significancia de la segunda covariable además de la interacción te\*PAO se debe probablemente a su influencia sobre la evaporación, causando una reconcentración de 2,5-DCF, ya que la

velocidad de las reacciones fotocatalíticas no se modifican apreciablemente con la variación de la temperatura (Gálvez *et al.*, 2001).

Los factores de flujo y ángulo de inclinación no mostraron diferencias significativas, sin embargo, las interacciones entre ambas (Q\*AI) así como la triple interacción entre los factores PAO\*Q\*AI fueron altamente significativas,  $p=0.0039$  y  $p=0.0062$ , respectivamente, destacando el efecto conjunto de la captación de fotones para activar el  $TiO_2$  de acuerdo al ángulo de inclinación, así como el tiempo de contacto entre el 2,5-DCF en solución acua y el  $TiO_2$  dependiendo del flujo, sobre la eficiencia (%) de degradación del contaminante, confirmando lo anterior con la interacción rad\*PAO\*Q\*AI ( $p=0.0103$ ).

#### 6.5.3.2 *Diseño factorial 2<sup>3</sup> con covariables y con mediciones repetidas*

El Cuadro 20, contiene el análisis de varianza para el diseño factorial 2<sup>3</sup> con covariables y mediciones repetidas, teniendo como variable de respuesta la DQO (mg/L) durante sus mediciones en los tiempos experimentales 15, 30, 45 y 60 min de reacción. Se muestran diferencias altamente significativas (Cuadro 17) de las mediciones de DQO (mg/L) al tiempo (t) con respecto al factor PAO (interacción t\*PAO,  $p=0.0016$ ), a las covariables intensidad de radiación solar (interacción te\*rad,  $p=0.0011$ ) y con respecto a la temperatura (interacción t\*te,  $p=0.033$ ).

La interacción de las covariables radiación solar y temperatura, cada una con el factor PAO y el tiempo (t), mostraron diferencias altamente significativas: interacción t\*rad\*PAO y t\*te\*PAO con  $p=0.0028$  y  $p=0.0021$ , respectivamente. Por último, la triple interacción tanto de los factores con el tiempo (interacción t\*PAO\*Q\*AI,  $p=0.0003$ ) y la covariable radiación solar (interacción t\*rad\*PAO\*Q\*AI,  $p=0.0141$ ) también presentaron diferencias altamente significativas.

El ANOVA del diseño factorial 2<sup>3</sup> con covariables, teniendo la variable de respuesta el porcentaje de degradación de 2,5-DCF (Cuadro 16), así como el ANOVA del diseño factorial 2<sup>3</sup> con covariables y mediciones repetidas con la DQO (mg/L) como variable de respuesta (Cuadro 20), muestran consistencia en los factores, en las covariables y entre las diferentes combinaciones de interacciones (dobles, triples y

cuádruples) que fueron significativos, confirmando su efecto en la degradación de 2,5-DCF durante el transcurso de la reacción.

Cuadro 20. Análisis de varianza para la degradación de 2,5-DCF en solución acuosa con el tiempo, por fotólisis y por fotocátalisis solar, realizado mediante un diseño factorial  $2^3$  con covariables y con mediciones repetidas.

Variable de respuesta: DQO (mg/L)

Factores	g.l.	SC	CM	F	p
t*PAO	3	751.684219	250.561406	6.23	0.0016
t*rad	3	796.351192	265.450397	6.60	0.0011
t*te	3	541.711720	180.570573	4.49	0.0089
t*PAO*Q*AI	3	958.046031	319.348677	7.94	0.0003
t*rad*PAO	3	680.932423	226.977474	5.64	0.0028
t*te*PAO	3	716.909478	238.969826	5.94	0.0021
t*rad*PAO*Q*AI	12	1243.347749	103.612312	2.58	0.0141

t: Tiempo

Q: Flujo.

AI: Ángulo de inclinación de la superficie del reactor solar.

PAO: Proceso de oxidación (fotólisis o fotocátalisis solar).

rad: Intensidad de radiación solar.

te: Temperatura.

\*: Interacciones entre los factores y/o entre los factores y las covariables.

g.l: Grados de libertad.

SC: Suma de cuadrados

CM: Cuadrados medios.

F: Estadístico de Fisher.

p: Diferencia significativa.

### 6.5.3.3 Comparación de constantes de degradación ( $k_f$ y $k_{op}$ ) de 2,5-Diclorofenol mediante la prueba *t-Student*

Se compararon las constantes de velocidad fotolítica ( $k_f$ ) y fotocatalítica ( $k_{op}$ ) en la degradación de 2,5-DCF, con iguales condiciones de operación: ángulo de inclinación, flujo y temperatura. Se calcularon los valores del estadístico *t-Student* de acuerdo a la ecuación (31), y con 8 grados de libertad, obteniendo la significancia en el paquete estadístico Statistica 7. El Cuadro 21, muestra diferencias altamente significativas en todas las comparaciones de acuerdo a los parámetros establecidos, confirmando la mayor eficiencia de degradación de 2,5-DCF en todos los procesos

mediante fotocátalisis (solar/TiO<sub>2</sub>) con respecto a la fotólisis (solar), tanto en condiciones de alta como de baja intensidad de radiación solar.

Cuadro 21. Constantes cinéticas de degradación de 2,5-DCF en solución acuosa por fotólisis y por fotocátalisis solar (TiO<sub>2</sub>/vidrio, a partir de TBT como precursor), comparadas mediante el estadístico t-Student, en términos de la variable de respuesta DQO.

Exp <sup>i</sup>	Fotólisis		Fotocátalisis solar		Parámetros t-Student	
	T° (°) L/h	k <sub>f</sub> (min <sup>-1</sup> )	T° (°C)	k <sub>op</sub> (min <sup>-1</sup> )	t	p
20 355	21	0.0130	18	0.0234	3.14	0.0138
20 355	31	0.0146	30	0.0999	5.61	0.0005
20 407	19	0.0122	20	0.0282	3.10	0.0145
20 407	30	0.0124	30	0.0880	7.12	0.0001
26 355	19	0.0172	18	0.0203	2.45	0.0400
26 355	30	0.0195	28	0.0674	7.22	0.0000
26 407	20	0.0125	19	0.0177	4.11	0.0034
26 407	30	0.0158	29	0.0615	5.04	0.0010

Constantes cinéticas obtenidas en 60min de reacción para ambos procesos.

Covariables experimentales: Conc. inicial de 2,5-DCF, intensidad de radiación solar y temperatura.

Exp<sup>i</sup>: Experimentos realizados en distintas condiciones de pendiente del reactor y flujo.

(°): Pendiente de la superficie del reactor.

p: Diferencias significativas respecto a las constantes cinéticas de ambos procesos (p<0.05).

k<sub>f</sub>: Constante de velocidad para la fotólisis.

k<sub>op</sub>: Constante operacional para fotocátalisis.

## VII. CONCLUSIONES

La completa inactivación de bacterias *E. coli* y coliformes totales en EMTB de las EDAR de Salamanca y Monleras, España se puede alcanzar en 15 min por fotólisis (UV-C) y 20 min por fotocátalisis (UV-C/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>).

Las constantes de velocidad en la inactivación de bacterias *E. coli* y coliformes totales en EMTB de las EDAR de Salamanca y Monleras, España son mayores por fotólisis ( $0.4076 < k'_{FT} < 0.4781 \text{ min}^{-1}$ ) que por fotocátalisis (UV-C/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>) indicando mayor eficiencia del proceso sin fotocatalizador.

Los tiempos de vida media de 1.45 a 1.7 min en la inactivación de bacterias *E. coli* y coliformes totales en EMTB de las EDAR de Salamanca, así como de Monleras, España confirman su inactivación en tiempos cortos de experimentación por fotólisis (UV-C).

El proceso de fotólisis (UV-C) mostró mayor eficiencia de inactivación de bacterias *E. coli* tanto en EMTB de la EDAR de Salamanca como de Monleras, España siendo 24.32% y 38.59%, respectivamente, con respecto a la fotocátalisis (UV-C/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>).

El análisis de varianza para el diseño factorial 2x2 con covariable y mediciones repetidas por tiempo mostró que la concentración inicial de bacterias es una covariable que influye en el transcurso del proceso de inactivación y que las unidades formadoras de colonias varían entre los tiempos de muestreo. Al comparar las constantes cinéticas ( $k_{FT}$  vs  $k_{FC}$ ) usando el estadístico t-Student, se obtuvieron diferencias significativas ( $p < 0.05$ ) entre la fotólisis y la fotocátalisis, confirmando las diferencias entre los PAO para la inactivación del total de bacterias *E. coli* y coliformes totales.

Puede llevarse a cabo la inactivación de bacterias *E. coli* y coliformes totales presentes en EMTB, mediante radiación UV-C, como proceso alternativo para sustituir la cloración, evitando la generación de compuestos organoclorados y sus riesgos asociados a la salud.

Las constantes de velocidad de inactivación de coliformes fecales ( $k_{FT} = 0.2476 \text{ min}^{-1}$  y  $k_{FT} = 0.2864 \text{ min}^{-1}$ ) en procesos de fotólisis bajo dosis de 5 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en EMTB con pH inicial de 4.5 y 9.5 respectivamente, demuestran la alta eficiencia de los experimentos, alcanzando su inactivación total a los tiempos entre 15 y 30 min a pH=4.5 y en el caso de pH=9.5 entre 45 y 60 min.

Las superficies de respuesta demostraron que bajo pH inicial del EMTB (3.5, 4.5, 7.5 y 9.5) y dosis de 10 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$  se pueden alcanzar mayores porcentajes de inactivación y muerte de coliformes fecales, tanto por fotólisis como por fotocátalisis solar con  $\text{TiO}_2$ .

La mejor condición experimental para inactivación de coliformes fecales en EMTB fue obtenido con el tratamiento solar/ $\text{H}_2\text{O}_2$  sin modificar el pH inicial del efluente y añadiendo 10 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , proceso en el que la inactivación de las bacterias se alcanzó entre 1 y 5 min de experimentación, sin presentar reactivación.

Se puede utilizar el proceso solar/ $\text{H}_2\text{O}_2$  como tratamiento terciario en la inactivación de coliformes fecales presentes en EMTB de la PTAR "Oriente" de Durango, México, como proceso alternativo a la cloración evitando la formación de compuestos organoclorados, también para cumplir con la norma mexicana NOM-003-SEMARNAT-1997 en el parámetro de coliformes fecales.

Los difractogramas del sistema  $\text{TiO}_2$ /vidrio a partir de  $\text{TiO}_2$  sintetizado por el método sol-gel y su posterior tratamiento térmico a 500 °C mostraron los picos característicos de las fases anatasa y rutilo.

Se confirma un tamaño de partícula de niveles nanométricos por MEB para  $\text{TiO}_2$ , sin llevar a cabo tratamiento térmico alguno, para la generación de la fase  $\text{TiO}_2$ -anatasa por el método sol-gel a partir de TBT como precursor.

La actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  sintetizado por el método sol-gel sin tratamiento térmico, a partir de TBT como precursor, mostró en el sistema fotocatalizador/soporte ( $\text{TiO}_2$ /vidrio) el mayor porcentaje en la degradación de fenol (12.24%) en solución acuosa por fotocátalisis solar heterogénea, demostrando que el tratamiento térmico a

---

500°C no mejora la actividad fotocatalítica (5.17%) y confirma que la fase anatasa presenta mayores propiedades fotocatalíticas que la fase rutilo.

Las eficiencias de degradación de 2,5-diclorofenol en términos de DQO (mg/L) en solución acuosa por fotocatálisis solar (>94.1%), en condiciones de alta intensidad de radiación solar fueron superiores a las obtenidas a baja intensidad, independientemente del ángulo de inclinación (20° o 26°), de la superficie fotocatalizador/soporte (TiO<sub>2</sub>/vidrio) y del flujo (355 L/h o 407 L/h) elegido.

Las constantes operacionales ( $0.0177\text{min}^{-1} \leq k_{op} \leq 0.0999\text{min}^{-1}$ ) muestran la dependencia del proceso de fotocatálisis solar, respecto a la intensidad de radiación solar (alta o baja) y a las condiciones experimentales (flujo y pendiente de la superficie), siendo mayor ( $0.0880\text{min}^{-1} \leq k_{op} \leq 0.0999\text{min}^{-1}$ ) conforme aumenta la intensidad de radiación solar y la temperatura, así como con la menor pendiente de la superficie (20°) sin influir el flujo de la solución (355 L/h o 407 Lh).

Los análisis de varianza arrojaron diferencias significativas ( $p < 0.05$ ) en el factor (PAO), covariables (intensidad de radiación solar y temperatura) y las interacciones (Q\*AI, PAO\*Q\*AI, temperatura\*PAO y radiación\*PAO\*Q\*AI), confirmando su efecto en la degradación de 2,5-diclorofenol durante el tiempo de reacción, así como al final de las pruebas experimentales.

La comparación de las constantes cinéticas ( $k_f$  vs  $k_{op}$ ) usando el estadístico t-Student, mostraron diferencias significativas ( $p < 0.05$ ) entre la fotólisis y la fotocatálisis solar para la degradación de 2,5-diclorofenol.

## VIII. RECOMENDACIONES

- A la EDAR de Salamanca, España:
  - ✓ Como proceso alternativo a la cloración, aplicar radiación UV-C en tiempos cortos a los efluentes municipales tratados biológicamente para la inactivación de bacterias *E. coli* y coliformes totales, de igual manera, cumpliendo con la normatividad Española según el Real Decreto RD 1620/2007.
- A la PTAR sector Oriente de Durango, México:
  - ✓ Instalar un sistema de desarenado-desengrasado que permita retirar los aceites y grasas en el tratamiento primario, para evitar su oxidación en el tratamiento biológico y de esta manera disminuir los costos de energía eléctrica suministrando menores dosis de aireación.
  - ✓ Como tratamiento alterno a la cloración, cumpliendo con la norma mexicana NOM-003-ECOL-1997, implementar el proceso de desinfección de fotólisis solar con dosis de 10 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mediante la construcción de una rampa de concreto con orientación solar óptima bajo un ángulo de inclinación de 20°. Esto permitirá reducir los costos de desinfección y evitar el riesgo de daños a la salud y al medio ambiente con la formación de compuestos organoclorados.
- Generales:
  - ✓ Estudiar la inactivación de bacterias coliformes mediante la fotólisis y fotocátalisis solar con Ag-TiO<sub>2</sub> para optimizar la influencia de variables como el tiempo ( $t < 60$  min) de experimentación y el uso de dosis de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2 < 10$  mM).
  - ✓ Aplicar la fotocátalisis solar heterogénea en la degradación de compuestos organoclorados presentes en aguas reales que hayan sido desinfectadas por cloración en el tratamiento terciario.
  - ✓ Estudiar tanto la inactivación de bacterias coliformes como la degradación de compuestos orgánicos por fotocátalisis solar con TiO<sub>2</sub> dopado con diferentes metales, ej. Ag, Cu, etc.

## IX. BIBLIOGRAFÍA

- Ajmal, M., Farooqi, Z. H., & Siddiq, M. (2013). Silver nanoparticles containing hybrid polymer microgels with tunable surface plasmon resonance and catalytic activity. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 30(11), 2030-2036.
- Alonso-Calderón, A. I. A., Pérez-Curiel, J., Montiel-Salinas, C., Geissler, G., Zayas-Pérez, M.T. y Villegas-Rosas, M.L.O. (2008). Eliminación de fenol, 2-clorofenol y colorantes en aguas artificialmente contaminadas y aguas residuales textiles utilizando a la peroxidasa de chayote. *Revista Latinoamericana de Recursos Naturales*, Vol. 4(2) 278 -284.
- Alrousan, D. M., Dunlop, P. S., McMurray, T. A. y Byrne, J. A. (2009). Photocatalytic inactivation of *E. coli* in surface water using immobilised nanoparticle TiO<sub>2</sub> films. *Water Research* 43, 47-54.
- Alrousan, D. M. A., Polo-López, M. I., Dunlop, P. S. M., Fernández-Ibáñez, P., & Byrne, J. A. (2012). Solar photocatalytic disinfection of water with immobilised titanium dioxide in re-circulating flow CPC reactors. *Applied Catalysis B: Environmental*, 128, 126-134.
- Alzamani, M., Shokuhfar, A., Eghdam, E. y Mastali, S. (2013). Influence of catalyst on structural and morphological properties of TiO<sub>2</sub> nanostructured films prepared by sol-gel on glass. *Progress in Natural Science: Materials International* 23: 77-84.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A. y Marotta, L. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today* 53, 51-59.
- Arco-Alaínez, M. (2014). Memoria explicativa del filtro verde y el humedal. Centro de Interpretación del Bajo Tormes. Ayuntamiento de Monleras, España.
- Argulló-Barceló, M., Polo-López, M. I., Lucena, F., Jofre, J. y Fernández-Ibáñez, P. (2013). Solar Advanced Oxidation Processes as disinfection tertiary treatments for real wastewater: Implications for water reclamation. *Applied Catalysis B: Environmental* 136–137, 341–350.
- Ashbolt, N.J., Wok, G. y Snozzi, M. (2001). Indicators of microbial water quality. En: Fewtrell L, Bartram J, (eds.) *Water quality: Guidelines, standards and health –Assessment of risk and risk management for water-related infectious disease*. Serie de monografías
-

de la OMS sobre el agua (Water Series). Londres (Reino Unido), IWA Publishing, págs. 289–315.

ATSDR. (1999). Reseña Toxicológica de los Clorofenoles. Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE.UU., Servicio de Salud Pública.

Axelsson, A. K., & Dunne, L. J. (2001). Mechanism of photocatalytic oxidation of 3,4-dichlorophenol on TiO<sub>2</sub> semiconductor surfaces. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 144(2), 205-213.

Bak, T., Nowotny, J., Rekas, M., & Sorrell, C. C. (2002). Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects. *International journal of hydrogen energy*, 27(10), 991-1022.

Bahnemann, D. (2004). Photocatalytic water treatment: solar energy applications. *Solar Energy* 77: 445–459.

Bekbölet, M. (1997). Photocatalytic bactericidal activity of TiO<sub>2</sub> in aqueous suspensions of *E. coli*. *Water Science and Technology*, 35(11), 95-100.

Bhatti, Z. A., Mahmood, Q., Raja, I. A., Malik, A. H., Rashid, N. y Wu, D. (2011). Integrated chemical treatment of municipal wastewater using waste hydrogen peroxide and ultraviolet light. *Physics and Chemistry of the Earth* 36: 459-464.

Benabbou, A. K., Derriche, Z., Felix, C., Lejeune, P. y Guillard, C. (2007). Photocatalytic inactivation of *Escherichia coli* Effect of concentration of TiO<sub>2</sub> and microorganism, nature, and intensity of UV irradiation. *Applied Catalysis B-Environment* 76: 257-263.

Berney, M., Weilenmann, H.-U., Simonetti, A. y Egli, T. (2006). Efficacy of solar disinfection of *Escherichia coli*, *Shigella flexneri*, *Salmonella typhimurium* and *Vibrio cholerae*. *Journal of Applied Microbiology* 101, 828-836.

Bichai, F., Polo-López, M. I., and Fernández-Ibañez, P. (2012). Solar disinfection of wastewater to reduce contamination of lettuce crops by *Escherichia coli* in reclaimed water irrigation. *Water Research* 46, 6040-6050.

- Bigoni, R., Kötzsch, S., Sorlini, S. y Egli T. (2014). Solar water disinfection by a Parabolic Trough Concentrator (PTC): flow-cytometric analysis of bacterial inactivation. *Journal of Cleaner Production* 67, 62-71.
- Breslow, R. (1967). Mecanismos de reacciones orgánicas. Ed. Reverté, España. Pág. 131.
- Büchner, W., Schiebs, R., Winter, G., & Büchel, K. H. (1989). Industrial Inorganic Chemistry, VCH, New York, USA.
- Camacho, A., Giles, M., Ortegón, A., Palao, M., Serrano, B. y Velázquez, O. (2009). Técnicas para el Análisis Microbiológico de Alimentos. 2ª ed. Facultad de Química, UNAM. México.
- Campo, C.E. y Estévez, S.L. (2003). Determinación de ácidos haloacéticos en agua potable de la ciudad de Bogotá, Colombia. *Observación Ambiental de Bogotá*.
- Candal, R. J., Rodríguez, J., Colón, G., Gelover, S., Santos, E. V., González, A. J., & Blesa, M. A. (2001). Materiales para fotocatalisis y electrofotocatalisis. *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*, 143-163.
- Castañeda, V. A. A. y Flores, L. H. E. (2013). Tratamiento de aguas residuales domésticas mediante plantas macrófitas típicas en los Altos de Jalisco, México. *Revista de Tecnología y Sociedad*.
- Chen, D., y Ray, A. K. (1999). Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, 23(2), 143-157.
- Cho, M., Chung, H., Choi, W. y Yoon, J. (2004). Linear correlation between inactivation of *E. coli* and OH radical concentration in TiO<sub>2</sub> photocatalytic disinfection. *Water Research* 38, 1069-1077.
- Christen, G.L.P.M., Davison J.S., Allister, M.C. y Roth, L.A. (1993). Coliform and other indicator bacteria. 16 Ed. *American Public Health*. p. 247-252.
- Christman, K.A. (2015). Calidad del agua: Desinfección efectiva. Consejo de química del cloro. <http://www.waterandhealth.org/drinkingwater/whitepapers10-98.html> Fecha de consulta: 3 de Abril de 2015.
-

- CONAGUA. (2013a). Estadísticas del Agua en México, Edición 2013. <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Noticias/SGP-2-14Web.pdf> *Comisión Nacional del Agua*. Fecha de consulta: 15 de Enero de 2015.
- CONAGUA. (2013b). Atlas del Agua en México, Edición 2013. <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Noticias/SGP-3-14baja.pdf> *Comisión Nacional del Agua*. Fecha de consulta: 7 de Abril de 2015.
- Curtis, H., Barnes, Schnek, A. y Massarini, A. (2008). *Biología*. Séptima edición en Español. Editorial Panamericana. Madrid, España.
- Domènech, X., Jardim, W. F. & Litter, M. I. (2001). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Cap. 1*.
- Díaz-Bautista, M.A., Torres, T., Ortiz, J.E., Reyes, J., Ilarri, A., Martín-Rubí, J.A. y Canoira, L. (2007). Determinación de compuestos orgánicos para el estudio de suelos contaminados: diseño de procedimientos analíticos para su adecuación a la nueva legislación española (R.D. 9/2005). *Boletín Geológico y Minero*, 118 (1): 91-104.
- Downes, A. y Blunt, T. P. (1877). Researches on the Effect of Light Upon Bacteria and Other Organisms. *Proc. Res. Sec. London* 26, 488-500.
- Energía-nuclear. (2014). <http://energia-nuclear.net/que-es-la-energia-nuclear/fusion-nuclear> Fecha de consulta: 15 de Octubre de 2014.
- Esplugas, S., Giménez, J., Contreras, S., Pascual, E. y Rodríguez, M. (2002). Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research* 36, 1034–1042.
- FEBIOTEC. (2013). *Biotecnología para cuidar el medio ambiente*. Symbiotica. [http://symbiotica.febiotecdivulga.es/?page\\_id=463](http://symbiotica.febiotecdivulga.es/?page_id=463) Fecha de consulta: 1 de Abril de 2015.
- Feitz, A.J., Boyden, B.H. y Waite, T.D. (2000). Evaluation of two solar pilot scale fixed bed photocatalytic reactors. *Water Research* 34: 3927-3932.
-

- Fernandez, J., Kiwi, J., Lizama, C., Freer, J., Baeza, J., & Mansilla, H. D. (2002). Factorial experimental design of Orange II photocatalytic discolouration. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 151(1), 213-219.
- Fernández-Ibáñez, P. (2003). Propiedades coloidales de partículas de TiO<sub>2</sub>: aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas. Tesis Doctoral. Universidad de Granada. PSA-CIEMAT. España.
- Forero, J. E., Ortiz, O. P., & Rios, F. (2005). Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería. *CT&F-Ciencia, Tecnología y Futuro*, 3(1), 97-109.
- Fox, M. A., & Dulay, M. T. (1993). Heterogeneous photocatalysis. *Chemical reviews*, 93(1), 341-357.
- Freeman, W. H. (2003). *Physics for Scientists and Engineers*. Fifth Edition. New York, USA.
- Friedmann, D., Mendive, C., & Bahnemann, D. (2010). TiO<sub>2</sub> for water treatment: parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(3), 398-406.
- Gálvez, J. B., Rodríguez, S. M., Gasca, C. A. E., Bandala, E. R., Gelover, S., & Leal, T. (2001). Purificación de aguas por fotocatálisis heterogénea: estado del arte. *CYTED. Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea*.
- García, L. y Iannacone, J. (2014). *Pseudomonas aeruginosa* un indicador complementario de la calidad del agua potable: análisis bibliográfico a nivel Sudamérica. *The Biologist (Lima)*. 12(1). 133-152.
- García-Fernández, I., Polo-López, M. I., Oller, I. y Fernández-Ibáñez, P. (2012). Bacteria and fungi inactivation using Fe<sup>3+</sup>/sunlight, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/sunlight and near neutral photo-Fenton: A comparative study. *Applied Catalysis B-Environment* 121-122, 20-29.
- Gaya, U.I. y Abdullah, A.H. (2008). 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: 1-12.
-

- Gelover, S., Gomez, L. A., Reyes, K., & Leal, M. T. (2006). A practical demonstration of water disinfection using TiO<sub>2</sub> films and sunlight. *Water research*, 40(17), 3274-3280.
- Gil-Pavas, E., Cabrera, L. M. y Jaramillo, J. S. A. (2003). Foto-oxidación del sistema hexavalente cromo-4-clorofenol. *Revista Universidad Eafit*. Vol. 39. Núm. 131, 59-75.
- Giménez, J., Curcó, D. y Queral, M.A. (1999). Photocatalytic treatment of phenol and 2,4-dichlorophenol in a solar plant in the way to scaling-up. *Catalysis Today* 54: 229-243.
- Glaze, W. H., Kwang, J. W. y Chapin, D. H. (1987). Chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Science and Engineering* 9, 335-352. ISSN 0191-9512.
- Gomes, A. I., Vilar, V. J. P. y Bonaventura, R. A. R. (2009). Synthetic and natural waters disinfection using natural solar radiation in a pilot plant with CPCs. *Catalysis Today* 144, 55-61.
- Grčić, I., Mužić, M., Vujević, D., & Koprivanac, N. (2009). Evaluation of atrazine degradation in UV/FeZSM-5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system using factorial experimental design. *Chemical engineering journal*, 150(2), 476-484.
- Grela, M. A., Loeb, B., Restrepo, G. M., Lagorio, M. G., & San Román, E. (2004). Los mecanismos de destrucción de contaminantes orgánicos. *Editorial CIEMAT*. Madrid, España.
- Grossi-Gallegos, H. (2005). Disponibilidad y características de la radiación solar en Sudamérica. Grupo de estudios de la radiación solar. Universidad Nacional de Luján, Buenos Aires, Argentina.
- Guzmán, A., Fernández, A., & Rodríguez, J. (2007). Estudio de las reacciones de hidrólisis y condensación del titanio en presencia de acetilacetona. *Rev. Acad. Colomb. Cienc*, 31(121), 529-536.
- Heaselgrave, W. y Kilvington, S. (2011). The efficacy of simulated solar disinfection (SODIS) against *Ascaris*, *Giardia*, *Acanthamoeba*, *Naegleria*, *Entamoeba* and *Cryptosporidium* *Acta Tropica* 119(2), 138-143.
- Henze, M., Harremoës, P., la Cour Jansen, J. and Arvin E. (2002) Wastewater Treatment: Biological and Chemical Processes, 3rd ed, *Springer-Verlag*, Berlin.
-

- Hernández-Sánchez, C., González, G. L., Armendáriz, C.R., Caballero-Mesa, J.M., Ben-Charki, E.M. y Hardisson de la Torre, A. N. (2011). Trihalometanos en aguas de consumo humano. *Revista de Toxicología*, vol. 28, núm. 2, 2011, 109-114.
- Herrmann, J. M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis today*, 53(1), 115-129.
- Herrmann, J. M., Matos, J., Disdier, J., Guillard, C., Laine, J., Malato, S., & Blanco, J. (1999b). Solar photocatalytic degradation of 4-chlorophenol using the synergistic effect between titania and activated carbon in aqueous suspension. *Catalysis Today*, 54(2), 255-265.
- Herrmann, J. M. (2005). Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea. Université Claude Bernard Lyon, Francia. Capítulo 10, 153-170.
- Hofstadler, K., Bauer, R., Novalic, S., & Heisler, G. (1994). New reactor design for photocatalytic wastewater treatment with TiO<sub>2</sub> immobilized on fused-silica glass fibers: photomineralization of 4-chlorophenol. *Environmental science & technology*, 28(4), 670-674.
- Jimenez-Beltrán, D., de Lora, F. y Sette-Ramalho, R. (2003). Tratamiento de aguas residuales. Ed. Reverté. España.
- Jirka, A.M. y Carter M. J. (1975). *Química analítica*. 47(8), 1397.
- Kumar, K. V., Porkodi, K., & Rocha, F. (2008). Langmuir–Hinshelwood kinetics—a theoretical study. *Catalysis Communications*, 9(1), 82-84.
- Łabudzińska, A. y Gorczyńska, K. (1995). The UV difference spectra as a characteristic feature of phenols and aromatic amines. *Journal of Molecular Structure* 349: 469-472.
- Lanao, M., Ormad, M. P., Goñi, P., Miguel, N., Mosteo, R. y Ovelleiro, J. L. (2010) Inactivation of *Clostridium perfringens* spores and vegetative cells by photolysis and TiO<sub>2</sub> photocatalysis with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Solar Energy* 84, 703–709.
- Leal-Ascencio, M.T. (2005). Tecnologías convencionales de tratamiento de agua y sus limitaciones. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. Proyecto SolarSafeWater. Capítulo 4.
-

- Lee, S. W., Obregón-Alfaro, S., & Rodríguez-González, V. (2011). Photocatalytic coatings of silver-TiO<sub>2</sub> nanocomposites on foamed waste-glass prepared by sonochemical process. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 221(1), 71-76.
- Legrini, O., Oliveros, E. y Braun, A.M. (1993). Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews* 93, 671–698.
- Leyva, S. y Crispin, I. (1998). Oxidación química de clorofenoles presentes en aguas mediante agentes oxidantes fuertes. *Información tecnológica*. Vol. 9 Núm. 6. 317-325.
- Lin, Ch. H., Yu, R. F., Cheng, W. P. y Liu, Ch. R. (2012). Monitoring and control of UV and UV-TiO<sub>2</sub> disinfections for municipal wastewater reclamation using artificial neural networks. *Journal of Hazardous Materials* 209-210: 348- 354.
- Linsebigler, A.L, Lu, G. and Yates, J.T. (1995). Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews* 93, 735–758.
- Litter, M. I. (2005). Tecnologías avanzadas de oxidación: tecnologías solares. Comisión Nacional de Energía Atómica. San Martín, Argentina.
- López-Ojeda, G. C., Vargas-Zavala, A. V., Gutiérrez-Lara, M., Ramírez-Zamora, R. M., y Durán-Moreno, A. (2011). Oxidación fotoelectrocatalítica de fenol y de 4-clorofenol con un soporte de titanio impregnado con TiO<sub>2</sub>. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 27(1), 75-84.
- Lorch, W. (1987). Handbook of Water Purification. 2<sup>nd</sup>. ed. Chichester, UK: Ellis Horwood.
- MAGRAMA (1991). Directiva 91/271/CEE. Sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas. *Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente*. Boletín Oficial del Estado. 30 de Mayo de 1991.
- MAGRAMA (2007). Real Decreto RD 1620/2007. Por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas. *Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente*. Boletín Oficial del Estado. 8 de Diciembre de 2007.
- Malato, S., Blanco, J., Alarcón, D. C., Maldonado, M.I., Fernández-Ibáñez, P., y Gernjak, W. (2007). Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors. *Catalysis Today* 122, 132-149.
-

- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J. y Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today* 147: 1-59.
- Mamane, H., Shemer, H. y Linden, K. G. (2007). Inactivation of *E. coli*, *B. subtilis* spores, and MS2, T4, and T7 phage using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation. *Journal of Hazardous Materials* 146: 479–486.
- Marcó, J. (2015). Química del agua, conceptos analíticos. Fecha de consulta: 3 de Abril de 2015 <http://www.quimicadelagua.com/Conceptos.Analiticos.Cloro.html>
- Marugán, J., van Grieken, R., Sordo, C. y Cruz, C. (2008). Kinetics of the photocatalytic disinfection of *Escherichia coli* suspensions. *Applied Catalysis B- Environment* 82: 27-36.
- Melián, E. P., Díaz, O. G., Rodríguez, J. D., Araña, J., & Peña, J. P. (2013). Adsorption and photocatalytic degradation of 2, 4-dichlorophenol in TiO<sub>2</sub> suspensions. Effect of hydrogen peroxide, sodium peroxodisulphate and ozone. *Applied Catalysis A: General*, 455, 227-233.
- Mendoza-Anaya, D., Salas, P., Angeles-Chávez, C., Pérez-Hernández, R., & Castano, V. M. (2004). Caracterización microestructural y morfología de TiO<sub>2</sub> para aplicaciones termoluminiscentes. *Revista mexicana de física* 50, 12-16.
- Metcalf y Eddy. (1994), Ingeniería Sanitaria: tratamiento, evacuación y reutilización de aguas residuales. 3ª ed. Labor, Barcelona, Es., 969 pp.
- Mills, C.J., Bull. R.J., Cantor, K.P., Reif, J., Hrudey, S.E. y Huston, P. (1998). Health Risks of Drinking Water Chlorination By-Products: Report of an Expert Working Group. *Chronic Dis. Can.* 19: 91-102.
- Montgomery, D. C. (1984). Design and analysis of experiments. 2nd edition, John Wiley. New York, USA.
- Mujeriego, R. (1990). Manual Práctico de Riego con Agua Residual Municipal Regenerada. Ediciones de la Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona. España.

- Navalon, S., Alvaro, M., Garcia, H., Escrig, D. y Costa, V. (2009). Photocatalytic water disinfection of *Cryptosporidium parvum* and *Giardia lamblia* using a fibrous ceramic TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *Water Science and Technology* 59: 639- 645.
- Nilsson, C.A., Norstrom, A., Andersson, K. y Rappe, C. (1978). Impurities in commercial products related to pentachlorophenol. *Chemistry, Pharmacology and Environmental Toxicology*. New York. Pág. 313-324.
- Nin, G. V. (2000). Introducción a la microscopía electrónica aplicada a las ciencias biológicas. UNAM. México.
- Ochoa, Y., Ortigón, Y., Vargas, M., y Páez, J. R. (2009). Síntesis de TiO<sub>2</sub>, fase anatasa, por el método Pechini. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 931-937.
- Oller-Alberola, I. (2008). Depuración de aguas contaminadas con tóxicos persistentes mediante combinación de fotocatalisis solar y oxidación biológica. Tesis doctoral. Universidad de Almería, España
- Ordoñez, S. y Díaz, E. (2011). Physico-chemical treatment methods: Fundamental and design guidelines. University of Oviedo. Oviedo, Spain.
- Orlov, A., Jefferson, D. A., Macleod, N., & Lambert, R. M. (2004). Photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> modified with gold nanoparticles in the degradation of 4-chlorophenol in aqueous solution. *Catalysis letters*, 92(1-2), 41-47.
- Ortega-Gómez, E., Esteban García, B., Ballesteros Martín, M. M., Fernández Ibáñez, P. y Sánchez Pérez, J. A. (2014). Inactivation of natural enteric bacteria in real municipal wastewater by solar photo-Fenton at neutral pH. *Water Research* 63, 316–324.
- Osorio-Robles, F., Torres-Rojo, J.C. y Sánchez-Bas, M. (2010). Tratamiento de aguas para la eliminación de agentes contaminantes. Aplicación de procesos industriales a la reutilización de aguas residuales. Ediciones Díaz de Santos. Madrid, España.
- Pablos, C., Marugán, J., van Grieken, R. y Serrano, E. (2013). Emerging micropollutant oxidation during disinfection processes using UV-C, UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV-A/TiO<sub>2</sub> and UV-A/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Water Research* 47, 1237-1245.
-

- Pacheco, D., Rico, J., Díaz, J. H. y Espitia, M. J. (2014). Estudio DFT de propiedades estructurales y electrónicas del óxido de titanio en sus fases: rutilo, anatasa y brookita. *Revista Colombiana de Materiales*, (5), 179-185.
- Paleologou, A., Marakas, H., Xekoukoulotakis, N.P., Moya, A., Vergara, Y., Kalogerakis, N., Gikas, P. y Mantzavinos, D. (2007). Disinfection of water and wastewater by TiO<sub>2</sub> photocatalysis, sonolysis and UV-C irradiation. *Catalysis Today* 129: 136-142.
- Pantoja-Espinoza J. C., Proal-Nájera, J. B., García-Roig, M., Cháirez-Hernández, I. y Osorio-Revilla, G. I. Eficiencias comparativas de inactivación de bacterias coliformes en efluentes municipales por fotólisis (UV) y por fotocatalisis (UV/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>). Caso: Depuradora de aguas de Salamanca, España. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 14(1) 119-135.
- Pérez, M., Torrades, F., Doménech, X. y Perál, J. (2002). Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. *Water Research* 36, 2703-2710.
- Petrifilm, 3M placas. (2006). Para el recuento de *E. coli*/coliformes. Guía de interpretación. 3M Microbiología.
- Piticescu, R. M., Piticescu, R. R., Taloi, D., & Badilita, V. (2003). Hydrothermal synthesis of ceramic nanomaterials for functional applications. *Nanotechnology*, 14(2), 312.
- Polo-López, M. I. (2012). Inactivación de fitopatógenos presentes en agua mediante fotocatalisis solar. Tesis Doctoral. Universidad de Almería. PSA-CIEMAT. España.
- Polo-López, M. I., Castro-Alfárez, M., Oller, I. y Fernández-Ibáñez, P. (2014). Assessment of solar photo-Fenton, photocatalysis, and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for removal of phytopathogen fungi spores in synthetic and real effluents of urban wastewater. *Chemical Engineering Journal* 257, 122–130.
- Raffellini, S., Schenk, M., Guerrero, S. y Alzamora, S.M. (2011). Kinetics of *Escherichia coli* inactivation employing hydrogen peroxide at varying temperatures, pH and concentrations. *Food Control* 22: 920- 932.
- Rajput, R. K. (2008). *A textbook of fluid mechanics*. S. Chand. India.
- Ramalho, R.S. (1996). Introduction to wastewater treatment processes. Second Edition. Academic Press Inc. London.
-

- Reyes-Coronado, D., Rodriguez-Gattorno, G., Espinosa-Pesqueira, M. E., Cab, C., De Coss, R., & Oskam, G. (2008). Phase-pure TiO<sub>2</sub> nanoparticles: anatase, brookite and rutile. *Nanotechnology*, 19(14), 145-605.
- Rideh, L., Wehrer, A., Ronze, D., & Zoulalian, A. (1997). Photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in TiO<sub>2</sub> aqueous suspension: modeling of reaction rate. *Industrial & engineering chemistry research*, 36(11), 4712-4718.
- Rincón, A. G. y Pulgarín, C. (2003). Photocatalytical inactivation of *E. coli*: effect of (continuous–intermittent) light intensity and of (suspended–fixed) TiO<sub>2</sub> concentration. *Applied Catalysis B-Environment* 122, 263–284.
- Rincón, A. G. y Pulgarín, C. (2004). Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on *E. coli* K12 photocatalytic inactivation by TiO<sub>2</sub>. Implications in solar water disinfection. *Applied Catalysis B-Environment* 51, 283-302.
- Rincón, A. G. y Pulgarín, C. (2007). Fe<sup>3+</sup> and TiO<sub>2</sub> solar-light-assisted inactivation of *E. coli* at field scale Implications in solar disinfection at low temperature of large quantities of water. *Catalysis Today* 122, 128–136.
- Rizzo, L., Della Sala, A., Fiorentino, A. y Li Puma, G. (2014). Disinfection of urban wastewater by solar driven and UV lamp - TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Effect on a multi drug resistant *Escherichia coli* strain. *Water Research* 53, 145–152.
- Rodriguez, J., Candal, R. J., Solís, J., Estrada, W. y Blesa, M. A. (2005). El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones. *Solar Safe Water*, 9, 135-152.
- Rodríguez, A. (2006). Remoción de nitrógeno en un sistema de tratamiento de aguas residuales usando humedales artificiales de flujo vertical a escala de banco. *Tecnol. Ciencia Ed.* 21.
- Rodríguez, M.J., Rodríguez, G., Serodes, J. y Sadiq, R. (2007). Subproductos de la desinfección del agua potable: Formación, aspectos sanitarios y reglamentación. *Interciencia*. 32 (11). 749-756.
- Rodríguez-Chueca, J., Mosteo, R., Ormad, M. P., y Ovelleiro, J. L. (2012). Factorial experimental design applied to *Escherichia coli* disinfection by Fenton and photo-Fenton processes. *Solar Energy*, 86(11), 3260-3267.
-

- Rodríguez-Chueca, J., Polo-López, M. I., Mosteo, R., Ormad, M. P. y Fernández-Ibáñez, P. (2014). Disinfection of real and simulated urban wastewater effluents using a mild solar photo-Fenton. *Applied Catalysis B: Environmental* 150–151, 619– 629.
- Rook, J.J. (1974). Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *Water Treat. Exam.* 23: 234-243.
- Rubio, D., Nebot, E., Casanueva, J, F. y Pulgarin, C. (2013). Comparative effect of simulated solar light, UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and photo-Fenton treatment (UV-Vis/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+,3+</sup>) in the *Escherichia coli* inactivation in artificial seawater. *Water Research* 47, 6367-6379.
- Sai-Kato, K., Umemura, T., Takagi, A., Hasegawa, R., Tanimura, A., & Kurokawa, Y. (1995). Pentachlorophenol-induced oxidative DNA damage in mouse liver and protective effect of antioxidants. *Food and chemical toxicology*, 33(10), 877-882.
- Sánchez-Zafra, A. (2008). Efectos de los trihalometanos sobre la salud. *Higiene y Sanidad Ambiental*. Vol. 8, 280-290.
- SAS (SAS 9.1.3 2002-2005). Cary, NC: SAS Institute Inc.
- Schwegmann, H., Ruppert, J. y Frimmeland, F. H. (2013). Influence of the pH-value on the photocatalytic disinfection of bacteria with TiO<sub>2</sub> - Explanation by DLVO and XDLVO theory. *Water Research* 47, 1503-1511.
- Sciacca, F., Rengifo-Herrera, J. A., Wethe, J. y Pulgarin, C. (2010). Dramatic enhancement of solar disinfection (SODIS) of wild Salmonella sp. in PET bottles by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> addition on natural water of Burkina Faso containing dissolved iron. *Chemosphere* 78, 1186– 1191.
- Secretaría de Economía. (2011). NMX-AA-030/2-SCFI-1987. Análisis de aguas – Determinación de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas- Método de prueba-Parte 2- Determinación del índice de la demanda química de oxígeno- método de tubo sellado a pequeña escala.
- Secretaría de Economía. (1987). NMX-AA-042-1987. Calidad del agua-determinación del número más probable (NMP) de coliformes totales, coliformes fecales (termotolerantes) y *Escherichia coli* presuntiva. Publicado en el Diario Oficial de la Federación.
-

SEMARNAT (1996a). NOM-001-ECOL-1996. Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Publicado en el Diario Oficial de la Federación, 6 de Enero de 1997.

SEMARNAT (1996a). NOM-002-ECOL-1996. Límites permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal. Publicado en el Diario Oficial de la Federación, 3 de Junio de 1998.

SEMARNAT (1997). Norma Oficial Mexicana NOM-003-SEMARNAT-1997. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen con servicios al público. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Diario Oficial de la Federación. 14 de Agosto de 1998.

Seven, O., Dindar, B., Aydemir, S., Metin, D., Ozinel, M.A. y Icli, S. (2004). Solar photocatalytic disinfection of a group of bacteria and fungi aqueous suspensions with TiO<sub>2</sub>, ZnO and Sahara desert dust. *Journal Photochemistry and Photobiology A*. 165: 103-107.

Sheng, Y., Liang, L., Xu, Y., Wu, D. y Sun, Y. (2008). Low-temperature deposition of the high-performance anatase-titania optical films via a modified sol-gel route. *Optical Materials* 30: 1310-1315.

Small, P., Blankenhorn, D., Welty, D., Zinser, E. y Slonczewski J. L. (1994). Acid and Base Resistance in *Escherichia coli* and *Shigella flexneri*: Role of *rpoS* and Growth pH. *Journal of Bacteriology* 176(6), 1729-1737.

Sontakke, S., Mohan, C., Modak, J. y Madras, G. (2011). Effect of inorganic ions, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and pH on the photocatalytic inactivation of *Escherichia coli* with silver impregnated combustion synthesized TiO<sub>2</sub> catalytic. *Applied Catalysis B-Environment* 106, 453-459.

StatSoft (1984-2004). Statistica 7 for Windows, StatSoft, Inc. US.

Stintzing, A. (2003). Solar photocatalytic treatment of textile wastewater at a pilot plant in Menzel Temime/Tunisia. Thesis. Institut für Thermische Verfahrenstechnik der Technischen Universität Clausthal. Clausthal, Germany.

- Su, C., Hong, B. Y., & Tseng, C. M. (2004). Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide. *Catalysis Today*, 96(3), 119-126.
- Suaterna-Ortíz, N., Insignares-Rendón, C., Mueses, M. Y Camargo, R. (2012). Fotodegradación Solar Heterogénea a Escala Piloto de 4-Clorofenol en un Reactor Cilindro Parabólico Compuesto (CPC). *Información tecnológica*. Vol. 23(6), 13-24.
- Tao, L.H. y Kramer, R.G. (1998). Toxicology of haloacetic acids. *Toxicologic Science* 43: 139.
- UBE Photocatalyst Systems (2002). Fotocatalizador UBE. <http://www.fotocatalizador.com/>
- Uchida, M. y Okuwaki, A. (2003). UV-Vis spectrophotometric determination of the dissociation constants for monochlorophenols in aqueous solution at elevated temperatures. *Journal of Solution Chemistry* 32: 19-39.
- Umemura, T., Sai-Kato, K., Takagi, A., Hasegawa, R., & Kurokawa, Y. (1996). Oxidative DNA damage and cell proliferation in the livers of B6C3F1 mice exposed to pentachlorophenol in their diet. *Toxicological Sciences*, 30(2), 285-289.
- Umemura, T., Kai, S., Hasegawa, R., Sai, K., Kurokawa, Y., & Williams, G. M. (1999). Pentachlorophenol (PCP) produces liver oxidative stress and promotes but does not initiate hepatocarcinogenesis in B6C3F1 mice. *Carcinogenesis*, 20(6), 1115-1120.
- UNESCO (2009). [http://www.unesco.org/new/fileadmin/MULTIMEDIA/HQ/SC/pdf/WWDR3\\_Facts\\_and\\_Figures.pdf](http://www.unesco.org/new/fileadmin/MULTIMEDIA/HQ/SC/pdf/WWDR3_Facts_and_Figures.pdf) *United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization*. Fecha de consulta: 12 de Agosto de 2014.
- UNESCO-WWAP (2003). Agua para todos, agua para la vida. <http://unesdoc.unesco.org/images/0012/001295/129556s.pdf> *United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization- World Water Assessment Programme*. Fecha de consulta: 5 de Febrero de 2015.
- UNFPA (2011). Estado de la Población Mundial, Edición 2011. [http://www.unfpa.org/sites/default/files/pub-pdf/SP-SWOP2011\\_Final.pdf](http://www.unfpa.org/sites/default/files/pub-pdf/SP-SWOP2011_Final.pdf) *United Nations Fund for Population Activities*. Fecha de consulta: 7 de Enero de 2015.
- USEPA. (1980). COD ranges 3–150 mg/L and 20– 1500 mg/L COD are USEPA approved (5220 D) for wastewater analyses. 45(78), 26811-26812.
-

- USEPA. (1990). Method 551 Determination of chlorination disinfection byproducts and chlorinated solvents in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron capture detection. *National exposure research laboratory office of research and development*. Cincinnati, Ohio.
- USEPA (1993). USEPA Draft D/DBP Rule Language. Office of Groundwater and drinking water. Washington, DC.
- USEPA (1995). Method 552.2 Determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by liquid-liquid extraction, derivatization and gas chromatography with electron capture detection. *National exposure research laboratory office of research and development*. Cincinnati, Ohio.
- USEPA (1999). Wastewater Technology fact sheet chlorine disinfection. *United States Environmental Protection Agency*. Office of water Washington, D.C. EPA 832-F-99-062.
- USEPA (2007). Method 8041A Phenols by gas chromatography. *United States Environmental Protection Agency*. Rev. 1, 1-30.
- USGS (2014). The world's water. <http://water.usgs.gov/edu/earthwherewater.html> *United States Geological Survey*. Fecha de consulta: 15 de Enero de 2015.
- Van Grieken, R., Marugán, J., Sordo, C. y Pablos, C. (2009). Comparison of the photocatalytic disinfection of *E. coli* suspensions in slurry wall and fixed-bed reactors. *Catalysis Today* 144, 48-54.
- Wen, T., Gao, J., Shen, J., & Zhou, Z. (2001). Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> thin films by the sol-gel process. *Journal of materials science*, 36 (24), 5923-5926.
- Wien, W.; Lummer, O., 1895: Methode zur Prüfung des Strahlungsgesetzes absolut schwarzer Körper. *Annalen der Physik*, 292 (11): 451-456
- Wormald, J. (1979). *Métodos de difracción*. Editorial Reverté. España.
- Yoshida, M., & Prasad, P. N. (1996). Sol-gel-processed SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/poly (vinylpyrrolidone) composite materials for optical waveguides. *Chemistry of materials*, 8(1), 235-241.
-

- Yu, J., Zhao, X., & Zhao, Q. (2000a). Effect of surface structure on photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel method. *Thin solid films*, 379(1), 7-14.
- Yu, J., Zhao, X., & Zhao, Q. (2000b). Effect of film thickness on the grain size and photocatalytic activity of the sol-gel derived nanometer TiO<sub>2</sub> thin films. *Journal of materials science letters*, 19(12), 1015-1017.
- Yu, J., Zhao, X., & Zhao, Q. (2001). Photocatalytic activity of nanometer TiO<sub>2</sub> thin films prepared by the sol-gel method. *Materials Chemistry and Physics*, 69(1), 25-29.
- Yu, H., Lee, S.C., Yu, J. y Ao, C.H. (2006). Photocatalytic activity of dispersed TiO<sub>2</sub> particles deposited on glass fibers. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 246: 206-211.
- Zhao, J. y Yang, X. (2003). Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review. *Building and Environment* 38: 645-654.

## X. ANEXOS

### 10.1 CÁLCULO DEL NÚMERO DE REYNOLDS EN LA OPERACIÓN DE LOS REACTORES SOLARES

A continuación se muestra el cálculo del número de Reynolds durante el funcionamiento de los reactores solares para la inactivación de coliformes fecales (reactor de 1/10 m<sup>2</sup>), en la actividad fotocatalítica del TiO<sub>2</sub> sintetizado por el método sol-gel (reactor de 1/100 m<sup>2</sup>) y en la degradación de 2,5-diclorofenol (reactor de 1 m<sup>2</sup>). El número de Reynolds para una sección no circular (Rajput, 2008) se obtiene con la siguiente ecuación (32).

$$Re = \frac{Dens * Vel * D_{eq}}{Visc} \quad (32)$$

Donde  $Re$  es el número de Reynolds,  $Dens$  es la densidad del fluido,  $Vel$  es la velocidad de flujo,  $Visc$  es la viscosidad y  $D_{eq}$  es el diámetro. Para una sección rectangular el diámetro equivalente se calcula con la siguiente ecuación (33).

$$D_{eq} = \frac{4 * A}{P} \quad (33)$$

Donde  $A$  es el área y  $P$  es el perímetro.

#### 10.1.1 Reactor solar con placa plana de 1/10 m<sup>2</sup>

Las dimensiones del reactor solar de 1/10 de m<sup>2</sup> en la inactivación de coliformes fecales en EMTB de la PTAR Oriente de Durango, México fueron de 0.33 m x 0.3 m. El diámetro equivalente fue:

$$D_{eq} = \frac{4 * A}{P} = \frac{4 * (0.33 * 0.3)}{(0.33 * 2 + 0.3 * 2)} = \frac{0.396}{1.26} = 0.3142 \text{ m}$$

La densidad y viscosidad dinámica del agua a 25 °C es de 0.000891 kg/m•s y 997.13 kg/m<sup>3</sup>, respectivamente. La velocidad de flujo fue de 163 L/h, es decir, 4.527x10<sup>-5</sup> m<sup>3</sup>/s.

$$Re = \frac{997.13 * 4.527 \times 10^{-5} * 0.3142}{0.000891} = \mathbf{15.92}$$

### 10.1.2 Reactor solar con placa plana de 1/100 m<sup>2</sup>

Las dimensiones del reactor solar de 1/100 de m<sup>2</sup> para las pruebas de actividades fotocatalíticas fueron de 0.125 m x 0.08 m. El diámetro equivalente fue:

$$D_{eq} = \frac{4 * A}{P} = \frac{4 * (0.125 * 0.08)}{(0.125 \times 2 + 0.08 \times 2)} = \frac{0.04}{0.41} = 0.0975 \text{ m}$$

La velocidad de flujo empleado fue de 172 L/h, es decir, 4.777x10<sup>-5</sup> m<sup>3</sup>/s.

$$Re = \frac{997.13 * 4.777 \times 10^{-5} * 0.0975}{0.000891} = \mathbf{5.21}$$

### 10.1.3 Reactor solar con placa plana de 1 m<sup>2</sup>

Las dimensiones del reactor solar de 1/100 de m<sup>2</sup> para las pruebas de actividades fotocatalíticas fueron de 1.25 m x 0.8 m. El diámetro equivalente fue:

$$D_{eq} = \frac{4 * A}{P} = \frac{4 * (1.25 * 0.8)}{(1.25 \times 2 + 0.8 \times 2)} = \frac{4}{4.1} = 0.975 \text{ m}$$

Para una velocidad de flujo de 355 L/h, es decir, 9.861x10<sup>-5</sup> m<sup>3</sup>/s:

$$Re = \frac{997.13 * 9.861 \times 10^{-5} * 0.975}{0.000891} = \mathbf{107.59}$$

Para una velocidad de flujo de 407 L/h, es decir, 1.13x10<sup>-4</sup> m<sup>3</sup>/s:

$$Re = \frac{997.13 * 1.13 \times 10^{-4} * 0.975}{0.000891} = \mathbf{123.29}$$

## 10.2 ALGORITMO PARA EL ANOVA EN LA INACTIVACIÓN DE *E. coli* Y COLIFORMES TOTALES

A continuación se muestra el algoritmo para el análisis de varianza realizado al diseño factorial 2x2 con covariable y mediciones repetidas para la inactivación de bacterias *E. coli* y coliformes totales en EMTB de la EDAR de Salamanca, España. El ANOVA se realizó en el paquete estadístico SAS system for windows 9.0 (SAS 2002-2005) teniendo como variable de respuesta las UFC/100 mL de bacterias coliformes.

```

Title 'Inactivación de E. coli y coliformes totales en EMTB de la EDAR de
Salamanca, España mediante fotólisis UV-C y fotocátalisis UV-C/TiO2/SiO2';
Title 'Diseño factorial 2x2 con covariable y con mediciones repetidas';
title 'Factor 1: Proceso avanzado de oxidación (PAO), niveles: fotólisis
(FT) y fotocátalisis (FC)';
title 'Factor 2: Bacteria, niveles: E. coli (EC) y coliformes totales
(CT)';
title 'Covariable: t1= UFC/100 mL de bacterias coliformes al t=0min';
title 't2-t8 recuento de bacterias coliformes a los tiempos de
experimentación 1, 3, 5, 7, 10, 15 y 20 min';
data;
  input PAO $ Bacteria $ t1-t8;
  intercep = 1;
  mean = (t1 + t2 + t3 + t4 + t5 + t6 + t7+t8) / 8;
  cards;
FT   EC   15500 7000  3000  500  300  0  0  0
FT   CT   52000 32000 16500 2000 1400 500 0  0
FT   EC   14500 10000 6000  2500 1200 450 200 0
FT   CT   60000 43500 23000 5500 2050 1000 250 0
FC   EC   23500 20000 6000  4000 2600 500 50  0
FC   CT   70000 54500 25000 7500 5700 3000 300 0
FC   EC   13500 5000  4000  2500 1000 500 200 50
FC   CT   42000 38500 19000 3500 2500 1350 350 100
;
proc print;
  run;
proc glm;
  class PAO Bacteria;
  model t2-t8=PAO Bacteria t1 PAO*Bacteria;
  repeated Tiempo 7 contrast(1);
  means PAO Bacteria PAO*Bacteria / LSD;
  run;

```

### 10.3 ALGORITMO PARA EL ANOVA EN LA INACTIVACIÓN DE COLIFORMES FECALES

A continuación se muestra el algoritmo para el análisis de varianza realizado al diseño factorial 2x4x4 con covariables para la inactivación de bacterias coliformes fecales en EMTB de la PTAR “Oriente” de Durango, México. El ANOVA se realizó en el paquete estadístico SAS system for windows 9.0 (SAS, 2002-2005) teniendo como variable de respuesta el NMP/100 mL de coliformes fecales determinado a la última muestra de cada experimento después de 24 horas, es decir, al análisis de reactivación de las bacterias.

```
Title 'Inactivación de coliformes fecales en EMTB de la PTAR de Durango,
México mediante fotólisis y fotocatalisis solar';
Title 'Diseño factorial 2x4x4 con covariables';
title 'Factor 1: Proceso avanzado de oxidación (PAO), niveles: fotólisis
(FT) y fotocatalisis (FC)';
title 'Factor 2: pH, niveles:3.5, 4.5, 7.5 y 9.5)';
title 'Factor 3: Peróxido de hidrógeno (AO, niveles: 0, 1, 5 y 10 mM)';
title 'Covariables: t1= NMP/100 mL de coliformes fecales al t=0min;
Te=temperatura; RS=Radiación solar y Evap=Evaporación';
title 't6 recuento del NMP/100 mL de coliformes fecales 24 h después del
experimento en el análisis de reactivación';
```

**data;**

```
title 'Covariables: Co, Radiación, Temperatura y Evaporación';
```

```
input PAO $ pH AO t1 t6 Te RS Evap;
```

```
cards;
```

FT	3.5	0	90000	60000	24.46	998.97	135
FT	3.5	0	90000	58000	19.2	886.1	85
FT	4.5	0	430000	43000	18.69	880.68	135
FT	4.5	0	430000	43000	26.49	948.12	155
FT	7.5	0	230000	23000	20.3	799.4	145
FT	7.5	0	430000	43000	17.3	825.6	95
FT	9.5	0	90000	65000	23.99	808.74	130
FT	9.5	0	430000	43000	22.1	881.9	145
FC	3.5	0	230000	23000	24.4	902	125
FC	3.5	0	40000	4000	19.98	798.33	145
FC	4.5	0	140000	110000	19.22	946.14	125
FC	4.5	0	230000	110000	17.71	938.12	75
FC	7.5	0	40000	20000	21.4	775	115
FC	7.5	0	750000	60000	18.9	804	120
FC	9.5	0	40000	25000	25	939.56	115
FC	9.5	0	90000	70000	22.89	935.33	140
FT	3.5	1	150000	1100	30.72	922.15	90
FT	3.5	1	230000	1500	30.72	922.15	75
FT	4.5	1	2100000	430	30.72	922.15	130
FT	4.5	1	1500000	430	26.00	834	125
FT	7.5	1	430000	43000	26.00	834	115
FT	7.5	1	15000	15000	26.00	834	120
FT	9.5	1	1500000	11000	30.20	937.07	110
FT	9.5	1	11000000	11000	30.20	937.07	110

FT	3.5	5	230000	0	30.20	937.07	110
FT	3.5	5	90000	0	30.76	943.00	90
FT	4.5	5	30000	0	30.76	943.00	120
FT	4.5	5	23000	0	30.76	943.00	90
FT	7.5	5	4300000	2100000	25.19	978.56	140
FT	7.5	5	1500000	1100000	25.19	978.56	110
FT	9.5	5	4300000	0	25.19	978.56	100
FT	9.5	5	110000000		29.80	943.67	100
FT	3.5	10	90000	0	29.80	943.67	75
FT	3.5	10	43000	0	29.80	943.67	120
FT	4.5	10	43000	0	26.25	793.32	100
FT	4.5	10	230000	0	26.25	793.32	100
FT	7.5	10	1500000	0	26.25	793.32	90
FT	7.5	10	90000	0	25.19	604.96	110
FT	9.5	10	90000	0	25.19	604.96	95
FT	9.5	10	70000	0	25.19	604.96	100
FC	3.5	1	9000	1100	30	750	100
FC	3.5	1	4000	1500	30	750	120
FC	4.5	1	2100000	110000	30	750	30
FC	4.5	1	1500000	11000	30	775	140
FC	7.5	1	110000	11000	30	775	110
FC	7.5	1	430000	110000	30	775	120
FC	9.5	1	1500000	110000	30.00	840	100
FC	9.5	1	4300000	1100000	30.00	840	100
FC	3.5	5	1500000	0	30.00	840	100
FC	3.5	5	90000	0	30.00	746	100
FC	4.5	5	30000	11000	30.00	746	130
FC	4.5	5	23000	11000	30.00	746	100
FC	7.5	5	30000	110000	27.72	958.66	110
FC	7.5	5	230000	11000	27.72	958.66	115
FC	9.5	5	1500000	1100	27.72	958.66	90
FC	9.5	5	11000000	11000	25.36	662.09	125
FC	3.5	10	150000	0	25.36	662.09	100
FC	3.5	10	110000	0	25.36	662.09	100
FC	4.5	10	43000	0	28.44	944.84	100
FC	4.5	10	230000	0	28.44	944.84	110
FC	7.5	10	1500000	110000	28.44	944.84	125
FC	7.5	10	90000	2300	28.55	925.33	100
FC	9.5	10	90000	11000	28.55	925.33	90
FC	9.5	10	70000	1500	28.55	925.33	150

```

;
proc print;
  run;
proc glm;
  class PAO pH AO;
  model t6= PAO pH AO t1 Te RS Evap PAO*pH PAO*AO pH*AO PAO*pH*AO PAO*Te
PAO*RS RS*Te RS*Evap Te*Evap;
  run;

```

## 10.4 ALGORITMO PARA EL ANOVA EN LA DEGRADACIÓN DE 2,5-DICLOROFENOL

### 10.4.1 Diseño factorial 2<sup>3</sup> con covariables y mediciones repetidas

A continuación se muestra el algoritmo para el análisis de varianza realizado al diseño factorial 2<sup>3</sup> con covariables y mediciones repetidas para la degradación de 2,5-DCF en solución acuosa. El ANOVA se realizó en el paquete estadístico SAS system for windows 9.0 (SAS, 2002-2005) teniendo como variable de respuesta la DQO (mg/L).

```
Title 'Degradación de 2,5-diclorofenol en términos de DQO mediante
fotólisis y fotocatalisis solar';
Title 'Diseño factorial 23 con covariables y mediciones repetidas';
title 'Factor 1: Proceso avanzado de oxidación (PAO), niveles: fotólisis
(FT) y fotocatalisis (FC)';
title 'Factor 2: Flujo (Q), niveles:355 y 407 L/h)';
title 'Factor 3: Ángulo de inclinación (AI), niveles: 20° y 26°)';
title 'Covariables: ti1= DQO (mg/L) al t=0min; te=temperatura;
rad=Radiación solar y eva=Evaporación';
title 'ti2-ti5: DQO (mg/L) a los tiempos 15, 30, 45 y 60 minutos';
```

**data;**

```
input PAO $ Q $ AI $ ti1-ti5 rad te eva;
```

```
intercep = 1;
```

```
cards;
```

FT	355	20	90	78	50	30	39	514	21	798
FT	355	20	86	68	53	32	47	371	21	558
FC	355	20	84	56	42	22	14	530	21	240
FC	355	20	93	65	63	52	18	466	18	318
FT	355	26	69	49	24	14	10	482	21	508
FT	355	26	73	54	38	22	23	475	19	868
FC	355	26	107	68	63	34	33	549	20	538
FC	355	26	66	44	26	13	9	403	21	478
FT	407	20	142	62	55	45	31	460	20	638
FT	407	20	93	67	54	49	43	501	19	823
FC	407	20	98	58	47	28	17	549	19	648
FC	407	20	87	64	51	44	29	356	22	497
FT	407	26	106	80	58	55	50	444.06	21.7	608
FT	407	26	80	70	43	37	27	345.07	19.7	455
FC	407	26	87	56	51	33	30	410.7	21.13	508
FC	407	26	77	68	52	35	25	398.7	21.9	508
FT	355	20	98	54	47	45	36	922.15	30.72	958
FT	355	20	86	43	36	25	35	834	26	895
FC	355	20	79	30	9	4	1	937.07	30.2	1090
FC	355	20	80	46	24	13	0.01	943	30.76	928
FT	355	26	83	54	34	29	86	978.56	25.19	928
FT	355	26	92	60	41	37	27	943.67	29.8	928
FC	355	26	85	41	35	12	1	793.32	26.25	893
FC	355	26	86	33	15	8	3	604.96	25.19	788
FT	407	20	93	67	54	49	43	750	30	913
FT	407	20	87	75	48	37	38	775	30	928

```

FC 407 20 76 29 4 0.1 0.01 840 30 380
FC 407 20 91 57 50 37 27 746 30 878
FT 407 26 107 63 50 52 36 958.66 27.72 1020
FT 407 26 96 64 41 37 29 662.09 25.36 748
FC 407 26 85 35 13 1 5 944.84 28.44 1198
FC 407 26 92 33 16 11 15 925.33 28.55 918
;
proc print;
  run;
proc glm;
  class PAO Q AI;
  model ti2-ti5=PAO Q AI til rad te eva PAO*Q PAO*AI PAO*Q*AI Q*AI
rad*PAO rad*PAO*Q te*PAO rad*PAO*Q*AI;
  repeated Tiempo 4 contrast(1);
  run;

```

### 10.4.2 Diseño factorial 2<sup>3</sup> con covariables

A continuación se muestra el algoritmo para el análisis de varianza realizado al diseño factorial 2<sup>3</sup> con covariables y mediciones repetidas para la degradación de 2,5-DCF en solución acuosa. El ANOVA se realizó en el paquete estadístico SAS system for windows 9.0 (SAS, 2002-2005) teniendo como variable de respuesta el porcentaje de degradación de 2,5-DCF, medido en términos de DQO (mg/L).

```

Title 'Degradación de 2,5-diclorofenol en términos de DQO mediante
fotólisis y fotocátalisis solar';
Title 'Diseño factorial 23 con covariables';
title 'Factor 1: Proceso avanzado de oxidación (PAO), niveles: fotólisis
(FT) y fotocátalisis (FC)';
title 'Factor 2: Flujo (Q), niveles:355 y 407 L/h';
title 'Factor 3: Ángulo de inclinación (AI), niveles: 20° y 26°';
title 'Covariables: til= DQO (mg/L) al t=0 min; te=temperatura;
rad=Radiación solar y eva=Evaporación';
Title 'deg= Variable de respuesta % de degradación en términos de la DQO';
data;
  input PAO $ Q $ AI $ til deg rad te eva;
  intercep = 1;
  cards;
FT 355 20 90 56.67 514 21 798
FT 355 20 86 45.35 371 21 558
FC 355 20 84 83.33 530 21 240
FC 355 20 93 80.65 466 18 318
FT 355 26 69 85.51 482 21 508
FT 355 26 73 68.49 475 19 868
FC 355 26 107 69.16 549 20 538
FC 355 26 66 86.36 403 21 478
FT 407 20 142 78.17 460 20 638
FT 407 20 93 53.76 501 19 823
FC 407 20 98 82.65 549 19 648
FC 407 20 87 66.67 356 22 497
FT 407 26 106 52.83 444.06 21.7 608

```

FT	407	26	80	66.25	345.07	19.7	455
FC	407	26	87	65.52	410.7	21.13	508
FC	407	26	77	67.53	398.7	21.9	508
FT	355	20	98	63.27	922.15	30.72	958
FT	355	20	86	59.30	834	26	895
FC	355	20	79	98.73	937.07	30.2	1090
FC	355	20	80	99.99	943	30.76	928
FT	355	26	86	3.49	978.56	25.19	928
FT	355	26	92	70.65	943.67	29.8	928
FC	355	26	85	98.82	793.32	26.25	893
FC	355	26	86	96.51	604.96	25.19	788
FT	407	20	93	53.76	750	30	913
FT	407	20	87	56.32	775	30	928
FC	407	20	76	99.99	840	30	380
FC	407	20	91	70.33	746	30	878
FT	407	26	107	66.36	958.66	27.72	1020
FT	407	26	96	69.79	662.09	25.36	748
FC	407	26	85	94.12	944.84	28.44	1198
FC	407	26	92	83.70	925.33	28.55	918

```

;
proc print;
  run;
proc glm;
  class PAO Q AI;
  model deg=PAO Q AI til rad te eva PAO*Q PAO*AI PAO*Q*AI Q*AI rad*PAO
rad*PAO*Q te*PAO rad*PAO*Q*AI;

  run;

```

### 10.5 CURVA DE CALIBRACIÓN PARA CUANTIFICACIÓN DE FENOL

