

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
PROGRAMA ACADÉMICO DE QUÍMICA

JOSÉ DANIEL VELÁSQUEZ CARMONA

**DESINFECCIÓN DE AGUAS MEDIANTE EL MÉTODO SODIS MEJORADO
CON EL PROCESO FOTO-FENTON A pH NEUTRO IMPLEMENTANDO TRES
REACTORES SOLARES**

MATERIAS O TEMAS:

Fotocatálisis homogénea: reactivo foto-Fenton

Desinfección solar en agua

Reactores solares: cambios en configuración y material

Obtención de agua potable



**DESINFECCIÓN DE AGUAS MEDIANTE EL MÉTODO SODIS MEJORADO
CON EL PROCESO FOTO-FENTON A pH NEUTRO IMPLEMENTANDO TRES
REACTORES SOLARES**

JOSÉ DANIEL VELÁSQUEZ CARMONA

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
PROGRAMA DE QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI
14 de Abril 2015**

**DESINFECCIÓN DE AGUAS MEDIANTE EL MÉTODO SODIS MEJORADO
CON EL PROCESO FOTO-FENTON A pH NEUTRO IMPLEMENTANDO TRES
REACTORES SOLARES**

JOSÉ DANIEL VELÁSQUEZ CARMONA

**Proyecto de trabajo de grado presentado como requisito parcial para
optar al título de Químico**

Dirección

Luis Norberto Benítez Vásquez, Dr. Sc.

Co-dirección

Angélica Varón López, Qca.

UNIVERSIDAD DEL VALLE

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

PROGRAMA DE QUÍMICA

SANTIAGO DE CALI

14 de Abril 2015

TABLA DE CONTENIDO

LISTA DE ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS.....	6
LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE TABLAS.....	9
RESUMEN	10
1. INTRODUCCIÓN	11
2. OBJETIVOS.....	13
2.1. OBJETIVO GENERAL.....	13
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3. MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES.....	14
3.1. PATOLOGÍA DE INFECCIONES POR AGUA DE CONSUMO	14
3.2. BACTERIA <i>Escherichia Coli</i>	14
3.3. DESINFECCIÓN SOLAR: DESARROLLO DEL PROCESO SODIS....	15
3.4. PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN: FOTO-FENTON	17
3.5. REACTORES SOLARES PARA LA DESINFECCIÓN.....	18
3.6. DESCRIPCIÓN GENERAL SOCIOGEOAMBIENTAL DE LAS ZONAS DE MUESTREO.....	19
4. METODOLOGÍA	22
4.1. SELECCIÓN DE LAS COMUNIDADES Y MUESTREO DE AGUA PARA EL PROCESO DE DESINFECCIÓN	22
4.2. ANÁLISIS DE LA CALIDAD FÍSICOQUÍMICA Y MICROBIOLÓGICA DEL AGUA A TRATAR.....	22
4.2.1 TURBIDEZ	22
4.2.2 ALCALINIDAD	23
4.2.3 CLORUROS	23
4.2.4 DUREZA.....	23
4.2.5 DETERMINACIÓN DE HIERRO.....	23
4.2.6 DETERMINACIÓN DE HIERRO SOLUBLE.....	23
4.2.7 NITRITOS.....	23
4.2.8 NITRATOS	24
4.2.9 FOSFATOS	24

4.2.10	CARBONO ORGÁNICO TOTAL (TOC).....	24
4.2.11	pH, CONDUCTIVIDAD Y OXÍGENO DISUELTO	24
4.2.12	COLIFORMES TOTALES Y FECALES.....	24
4.3	EFICIENCIA DEL PROCESO DE DESINFECCIÓN EN AGUAS NATURALES MEDIANTE FOTO-FENTON A pH NEUTRO	25
4.4	EVALUACIÓN DEL MATERIAL Y LA CONFIGURACIÓN DEL COLECTOR EN EL REACTOR.....	25
4.5	INFLUENCIA DE LA MATRIZ EN EL PROCESO DE FOTOCATÁLISIS	26
4.6	MEDICION DE LA FORMACIÓN POTENCIAL DE THM's (FPTHMs)	26
5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	29
5.1	ANALISIS DE LA CALIDAD DEL AGUA DE TRES AFLUENTES CORRESPONDIENTES A LA ZONA SUROCCIDENTAL DE COLOMBIA	29
5.2.	EVALUACIÓN DE LA DESINFECCIÓN MEDIANTE EL PROCESO FOTO-FENTON A pH NEUTRO	32
5.3.	EVALUACIÓN DEL EFECTO DEL MATERIAL DEL REACTOR SOLAR EN EL EL PROCESO DE DESINFECCIÓN	35
5.4.	EVALUACIÓN DEL EFECTO DEL COLECTOR SOLAR Y DEL AUMENTO DE VOLUMEN DE AGUA A TRATAR EN EL PROCESO DE DESINFECCIÓN.....	41
5.5.	EVALUACIÓN DEL EFECTO DE MATRIZ EN EL PROCESO DE DESINFECCIÓN SOLOR MEDIANTE EL PROCESO FOTO-FENTON.....	46
5.6.	EFFECTO DEL PROCESO FOTO-FENTON EN LA DESINFECCIÓN DE COLIFORMES TOTALES	49
5.7.	EVALUACIÓN DE LA DESINFECCIÓN RESPECTO AL AUMENTO EN LA CONCENTRACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO EN EL PROCESO FOTO-FENTON	51
5.8.	DISMINUCIÓN DE LA FORMACIÓN POTENCIAL DE TRIHALOMETANOS USANDO COMO TRATAMIENTO SECUNDARIO LA CLORACIÓN CONVENCIONAL.....	53
6.	CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	55
7.	BIBLIOGRAFIA	56

LISTA DE ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

ADN	Ácido Desoxirribonucleico
CC agar	Agar Chromocult
CPC	Colector Parabólico Compuesto
CPS	Colector Parabólico Simple
DPB	Productos de la desinfección
<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
EHEC	<i>Escherichia coli</i> Enterohemorrágica
EAWAG	Instituto Federal Suizo de Ciencias Ambientales y Tecnología
FAU	Unidades de atenuación de Formazina
FPTHM	Potencial formación de trihalometanos
HS-GC-ECD	Cromatografía de gases con Headspace y detector de captura de electrones
NTU	Unidades nefelométricas de turbidez
OMS	Organización Mundial de la Salud
PAO	Procesos Avanzados de Oxidación
PCA	Plate Count Agar
PET	Polietilentereftalato
ROS	Especies Reactivas de Oxígeno
SHU	Síndrome Hemolítico Urémico
SODIS	Desinfección Solar
THM	Trihalometanos
UFC	Unidades formadoras de colonia
UNICEF	Fondo de las Naciones Unidas para la Infancia
UVA-UVB	Radiación Ultravioleta A y Ultravioleta B

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Descripción gráfica del SODIS como técnica doméstica de tratamiento de agua. (Tomado de Catal. Sci. Technol., 2014, 4, 1211-1226) 16
- Figura 2.** Disposición de la radiación cuando se utiliza un reactor tipo CPC. (Tomado de El reactor solar fotocatalítico: estado del arte, Cap. 17 del libro Solar Safe Water. Julián Blanco, 2005) 19
- Figura 3.** Fotocatálisis en botellas PET para la desinfección de agua proveniente de Pance con 10 ppm de peróxido de hidrógeno. Desinfección 0,3 ppm de Fe (FeSO_4) ($\diamond$). Desinfección 0,3 ppm de Fe (FeOx) ($\square$). Desinfección 0,7 ppm de Fe (FeOx) ($\diamond$). Hierro soluble a 0,3 ppm de Fe (FeOx) (*). Hierro soluble a 0,3 ppm de Fe (FeSO_4) (*). Hierro soluble a 0,7 ppm de Fe (FeOx) ($\circ$). 33
- Figura 4.** Fotocatálisis de agua del río Pance en botellas PET utilizando 0,3 ppm de hierro en forma de oxalato ferroso y 10 ppm de peróxido. Peróxido de hidrógeno ($\square$). Hierro soluble ($\diamond$). TOC (Δ). 35
- Figura 5.** Fotocatálisis para la desinfección de agua proveniente del río Pance para la comparación del material en la desinfección con 0,3 ppm de hierro como oxalato ferroso y 10 ppm de peróxido. PET ($\square$). Vidrio (Δ). 36
- Figura 6.** Desinfección con botellas mediante el proceso fotoFenton con 10 ppm de peróxido de hidrógeno y 0,3 ppm de hierro como oxalato ferroso en el afluente Pance. Modelación Mafart (- - -) Luz/ H_2O_2 ($\square$). Luz (Δ). FotoFenton ($\diamond$). (a) botellas de PET. (b) botellas de vidrio..... 38
- Figura 7.** Desinfección en botellas de vidrio mediante el proceso fotoFenton con 10 ppm de peróxido de hidrógeno y 0,3 ppm de hierro como oxalato ferroso en el afluente Villarica. Modelación Mafart (- - -). Modelación Geeraerd (- - -). Luz (Δ). Luz/ H_2O_2 ($\square$). FotoFenton ($\diamond$). 40
- Figura 8.** Fotocatálisis para la desinfección de agua proveniente de Villa Rica en EBR utilizando 0,3 ppm de hierro y 10 ppm de peróxido de hidrógeno. Desinfección bacteriana ($\square$). Hierro soluble (Δ). Peróxido de hidrógeno ($\diamond$). .. 42
- Figura 9.** Fotocatálisis para la desinfección de agua proveniente de Pance en EBR utilizando 0,3 ppm de hierro y 10 ppm de peróxido de hidrógeno. Desinfección bacteriana ($\square$). Hierro soluble (Δ). Peróxido de hidrógeno ($\diamond$) .. 43

Figura 10. Desinfección en el reactor EBR mediante el proceso fotoFenton con 10 ppm de peróxido de hidrógeno y 0,3 ppm de hierro como oxalato ferroso. Luz (▲). Luz/H ₂ O ₂ (◻).FotoFenton (◆). (a) Villa Rica. (b) Pance.	44
Figura 11. Comparación de dos reactores de vidrio durante la desinfección de agua utilizando 0,3 ppm de hierro y 10 ppm de peróxido de hidrógeno. Modelación Geeraerd (- - -). Botellas de Vidrio (◻). EBR (◆). (a) afluyente Pance. (b) afluyente Villa Rica.....	46
Figura 12. Fotocatálisis con 0,3 ppm de hierro como oxalato ferroso y 10 ppm de peróxido de hidrógeno para la desinfección en tres reactores solares. Modelación Geeraerd (- - -). Buitrera (▲). Pance (◻). Villarica (◆). (a) botellas PET. (b) botellas de vidrio. (c) EBR.	49
Figura 13. Remoción de coliformes totales con el proceso foto-Fenton a pH neutro utilizando 0,3 ppm de Fe como oxalato ferroso y 10 ppm de peróxido de hidrógeno en afluyente Pance.	50
Figura 14. Evolución de la temperatura de desinfección en tres reactores solares utilizando agua proveniente del afluyente Pance. EBR (▲). Vidrio (◻). PET (◆)	51
Figura 15. Fotocatálisis para la desinfección mediante foto-Fenton con 0,3 ppm de hierro como oxalato ferroso. Modelación Geeraerd (- - -). 20 ppm de H ₂ O ₂ (▲). 10 ppm de H ₂ O ₂ (◆). (a) EBR (b) botellas de vidrio (c) botellas PET.	53

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Principales microorganismos causantes de enfermedades diarreicas.....	14
Tabla 2. Cronograma de muestreo para los experimentos programados en un periodo de un año.....	28
Tabla 3. Parámetros fisicoquímicos de los afluentes de Pance, Villa Rica y Buitrera durante cinco meses de muestreo.....	30
Tabla 4. Parámetros del modelamiento cinético según Mafart de la desinfección en dos reactores solares con agua del afluente Pance.....	38
Tabla 5. Parámetros del modelamiento de la desinfección usando botellas de vidrio.	40
Tabla 6. Parámetros del modelo de Geeraerd aplicado a la desinfección mediante foto-Fenton utilizando dos tipos de reactores de vidrio en dos afluentes.	45
Tabla 7. Parámetros del modelo de Geeraerd aplicado a la cinética de desinfección solar obtenidas mediante foto-Fenton tres reactores variando la matriz de agua a tratar	47
Tabla 8. Parámetros del modelo de Geeraerd aplicado a la desinfección bacteriana usando 10 y 20 ppm de peróxido de hidrógeno.	52

RESUMEN

En Colombia, la falta de saneamiento y la inaccesibilidad al agua potable constituye una enorme problemática. Las zonas rurales resultan ser las más afectadas, presentando una gran incidencia de enfermedades infecciosas y diarreicas debido a que la población ni siquiera cuenta con el sistema básico de acueducto. En el desarrollo de este trabajo, se implementó el proceso foto-Fenton como sistema de bajo costo para la desinfección y la degradación de la carga orgánica en aguas de afluentes naturales en comunidades del suroccidente colombiano. Se estudió la incidencia del material de fabricación y la configuración del colector en tres reactores solares para la remoción bacteriana del agua. Además, se evidenció la utilización de volúmenes mayores de agua a tratar mediante el proceso fotocatalítico, utilizando reactores de mayor capacidad. Se demostró que concentraciones bajas de hierro y de peróxido de hidrógeno pueden actuar eficientemente en la remoción solar catalítica de *E. coli*, aún más cuando se utilizan reactores de material vítreo. La matriz del afluente se consideró como *scavenger* de los ROS, al determinar un aumento de la concentración de iones en estado oxidado como sulfatos, fosfatos y nitratos al finalizar el experimento. A pesar de que no se consiguió la desinfección total, la disminución de la concentración bacteriana permitió utilizar menores dosis de cloro que conlleva a reducir la formación de compuestos organoclorados. El proceso fotocatalítico manifiesta ser apto como *Point of Use* dentro del marco de la OMS, ya que permitió obtener agua de consumo utilizando una tecnología sencilla y ecológica.

1. INTRODUCCIÓN

Las enfermedades diarreicas son la quinta principal causa de muerte en el mundo, y la segunda causa de muerte en niños menores de 5 años. Actualmente, según la OMS, de cada 100.000 personas que mueren 27 de ellas son causadas por este tipo de enfermedades infecciosas. La diarrea puede durar varios días y puede privar al organismo del agua y las sales necesarias para la supervivencia, provocando una grave deshidratación. Se registran cuatro mil millones de casos anuales de diarrea, de los cuales el 88% puede atribuirse a la insalubridad del agua y a deficiencias de saneamiento y de higiene, dado que esta infección del tracto digestivo es ocasionada por diversos organismos bacterianos, víricos y parasitarios. En todo el mundo, 780 millones de personas carecen de acceso al agua potable y 2500 millones de sistemas de saneamiento apropiados, siendo los más afectados los países en vía de desarrollo. La Organización Mundial de la Salud (OMS) estima que el 94% de los casos de diarrea podrían evitarse mediante modificaciones del medio, por ejemplo, a través de intervenciones que permitan aumentar la disponibilidad de fuentes mejoradas de agua y sistemas de saneamiento.¹

En Colombia, el 92% de la población tiene cobertura de acueducto con aguas pretratadas mediante sedimentación de material orgánico y una consecuente desinfección con cloro. Sin embargo, solo 400 municipios han suministrado agua apta para consumo humano. De los municipios restantes 239 suministraron agua en nivel de riesgo de salud bajo, 212 en nivel medio y 109 en riesgo de salud alto (Defensoría del Pueblo, 2011)². Gran parte de la población rural se abastece de agua por toma directa desde afluentes naturales como ríos, arroyos o aljibes, que en ocasiones pueden estar contaminados por vertimientos de aguas residuales (deposición de heces humanas y animales), e infiltración de aguas de escorrentía, acrecentando la exposición a microorganismos patógenos durante su consumo. La meta 10 de los Objetivos de Desarrollo del Milenio invita a reducir a la mitad la proporción de personas que carecen de acceso sostenible al agua potable, y que además se cuente con buenas condiciones de salubridad.

La OMS junto con la UNICEF mencionan que “Las técnicas sencillas de tratamiento del agua en el hogar y la conservación del agua en recipientes seguros podrían salvar una cantidad ingente de vidas cada año” y que “se dispone ahora de pruebas irrefutables de que las intervenciones sencillas, adecuadas y baratas en el hogar y la comunidad pueden mejorar notablemente la calidad microbiológica del agua almacenada y reducir los riesgos concomitantes de enfermedad diarreica y muerte”.³ A pesar de que la cloración, ha mostrado ser eficiente en el proceso de desinfección dado a la baja intervención monetaria, los productos de la desinfección (DPB) posteriores al tratamiento le han dado reversa a la utilización de este método, ya que manifiestan ser potencialmente carcinógenos.⁴

En África, el método de desinfección solar (SODIS) usando botellas plásticas de PET como reactores ha demostrado ser un método eficiente para la inactivación bacteriana en aguas de afluentes naturales⁵, permitiendo acrecentar el porcentaje de la población mundial que cuenta con acceso a fuentes de agua mejorada con materiales de bajo costo y de fácil acceso. Sin embargo, este método es dependiente de la temperatura haciendo que esta implementación no sea adecuada en zonas donde la temperatura media no alcance los 50 °C, tal como en el suroccidente colombiano. Por lo tanto, mediante la utilización de la reacción Fenton, para la formación de las especies reactivas de oxígeno (ROS), y la radiación solar, el proceso de desinfección es mejorado, debido a que provoca daños significativos en la membrana plasmática y demás componentes biomoleculares de la célula, a causa del estrés oxidativo y de la radiación UV.⁶ A pesar de que el proceso es óptimo a un $\text{pH} \leq 2.8$ y a concentraciones altas de catalizador y peróxido de hidrógeno⁷, algunos estudios han puesto en evidencia su utilidad como alternativa de desinfección a pH cercano al neutro y baja concentración del catalizador. Este Proceso Avanzado de Oxidación (PAO), promete ofrecer una metodología segura y eficiente que ayude a mejorar el nivel de vida en comunidades rurales con clima tropical, de tal manera que el estudio se centró en la evaluación de las condiciones que permitan aprovechar al máximo el proceso fotocatalítico.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL

Evaluar el potencial del proceso foto-Fenton llevado a cabo a pH cercano al neutro para el mejoramiento de la calidad del agua en zonas rurales del suroccidente colombiano evaluando tres reactores solares.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Determinar la eficiencia del proceso foto-Fenton a pH neutro para la remoción simultánea de coliformes totales/E. coli y materia orgánica en aguas naturales de tres comunidades del suroccidente colombiano.

Conocer la influencia de la configuración y material del reactor en la eficiencia del proceso foto-catalítico comparando tres tipos de reactores solares: Botellas de PET, botellas de borosilicato y Reactor Batch mejorado (EBR por sus siglas en inglés "*Enhanced Batch Reactor*").

Comparar la calidad del agua tratada foto-catalíticamente con la obtenida después de un proceso de desinfección convencional por cloración, mediante la cuantificación de subproductos de desinfección halogenados, como los THM's.

3. MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES

3.1. PATOLOGÍA DE INFECCIONES POR AGUA DE CONSUMO

Muchos de los microorganismos que producen enfermedades diarreicas se encuentran en las deposiciones fecales, principalmente *Escherichia coli*, una bacteria frecuente de la flora digestiva del ser humano y de muchos animales de sangre caliente que es necesaria para el funcionamiento correcto del proceso de digestión.

En la siguiente tabla se encuentran los principales microorganismos que causan enfermedades diarreicas.⁸

Tabla 1. Principales microorganismos causantes de enfermedades diarreicas.

Nombre	Tipo de microorganismo	Enfermedad
Adenovirus	Virus	Gastroenteritis
Ascaris lumbricoides	Helminto	Ascariasis o lombriz intestinal
Balantidium Coli	Protozoario	Balantidiasis
Campilobacter Jejuni	Bacteria	Gastroenteritis transmitida por alimentos
Clostridium Botulinum	Bacteria	Botulismo
Entamoeba histolytica	Protozoario	Amibiasis
Escherichia Coli	Bacteria	Varios tipos de diarrea
Giardia Intestinalis	Protozoario	Giardiasis
Necator americanus	Helminto	Necatoriasis y anemia
Norovirus	Virus	Gastroenteritis
Rotavirus	Virus	Gastroenteritis aguda
Salmonella Tiphy	Bacteria	Fiebre tifoidea
Shigella dysenteriae	Bacteria	Shigelosis
Streptococcus Aureus	Bacteria	Intoxicación - Diarrea
Strongyloides stercoralis	Helminto	Diarrea y vómito
Toxoplasma spp	Protozoario	Toxoplasmosis
Trichuris Trichura	Helminto	Parasitosis o Tricuriasis
Vibrio Colera	Bacteria	Cólera
Vibrio Parahaemolyticus	Bacteria	Cólera

3.2. BACTERIA *Escherichia Coli*

La *E. coli* es una bacteria que no suele causar ningún tipo de problema. Sin embargo, algunas cepas por un proceso de transformación bacteriana (intercambio de material genético) han adquirido la capacidad de causar infecciones y provocar diarreas sangrantes. Entre dichas cepas se encuentra la

Escherichia coli Enterohemorrágica, (EHEC) catalogada en 1982 como problema de salud pública después de un brote registrado en Estados Unidos de América. La EHEC produce toxinas de Shiga (denominadas así por semejanza con las toxinas producidas por *Shigella dysenteriae*) que pueden crecer a temperaturas que oscilan entre los 7 y 50 °C, con una temperatura óptima de 37 °C; proliferan en medios ácidos, hasta un pH de 4,4 y sobreviven en ambientes húmedos. La E. coli O157:H7 es el serotipo de EHEC más importante por su impacto en la salud pública, pero existen otros serotipos frecuentemente implicados en brotes y casos esporádicos. Su infección puede conducir a una enfermedad potencialmente mortal conocida como el síndrome hemolítico urémico (SHU), caracterizado por insuficiencia renal aguda, anemia hemolítica y trombocitopenia, frecuente en niños de corta edad. La transmisión más común se genera durante el riego de cultivos destinados al consumo humano con aguas no aptas para este fin y durante la preparación y consumo de alimentos y aguas que contienen contaminación fecal⁹.

3.3. DESINFECCIÓN SOLAR: DESARROLLO DEL PROCESO SODIS

En el año 1991 se dio inicio a los estudios sobre desinfección solar SODIS por parte del Instituto Federal Suizo de Ciencias Ambientales y Tecnología (EAWAG por sus siglas en alemán), quienes demostraron que el tratamiento por este proceso permite mejorar la calidad del agua. La técnica se basa en contenedores plásticos usualmente de tereftalato de polietileno (PET) que se llenan con agua contaminada y son expuestos a la luz solar por seis horas (figura 1), permitiendo obtener agua apta para el consumo humano.¹⁰

El mecanismo de este proceso de desinfección involucra principalmente la combinación de los rayos ultravioleta cercanos (UV-A), comprendidos entre 315-400 nm, y el incremento de la temperatura, inactivando microorganismos patógenos presentes en el agua por la interrupción del ciclo normal de las funciones celulares. El efecto conjunto de la temperatura y la radiación se produce cuando el agua supera los 50 °C. Este hecho hace que su utilización se vea limitada, ya que solo las regiones con latitudes centrales, tales como las poblaciones africanas, pueden llegar a estas temperaturas. Por otro lado, cuando

se tienen cielos nublados se necesita preservar las botellas e irradiarlas por dos días consecutivos, lo que hace al proceso menos eficiente y susceptible al recrecimiento bacteriano. La turbiedad del agua también es un factor determinante en la desinfección solar y es por eso que se debe procurar utilizar aguas con turbiedades menores a 30 unidades nefelométricas de turbiedad (NTU).¹¹

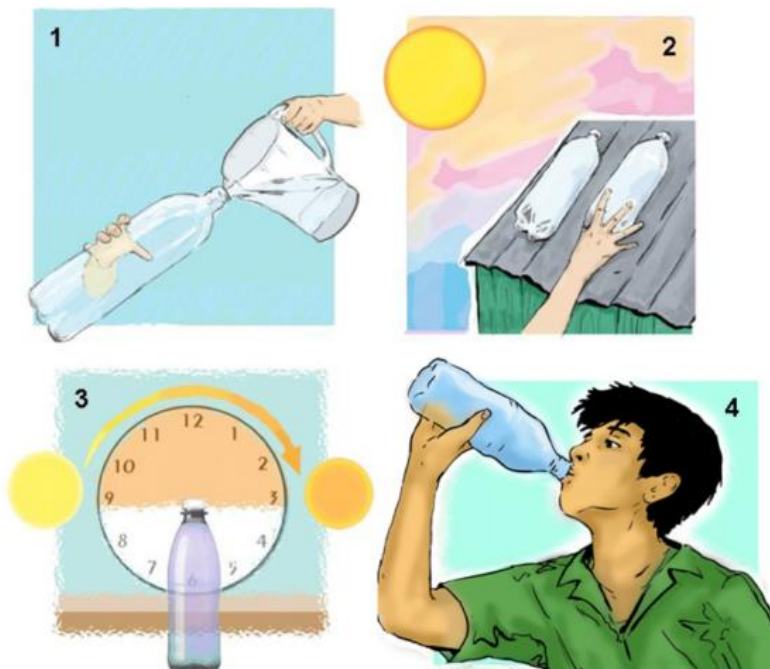


Figura 1. Descripción gráfica del SODIS como técnica doméstica de tratamiento de agua. (Tomado de Catal. Sci. Technol., 2014, 4, 1211-1226)

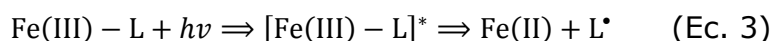
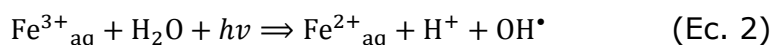
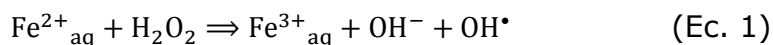
Diversos estudios sugieren que los rayos UV-A provocan dimerización de las bases pirimidínicas del ADN, irrumpiendo los procesos de replicación del material genético y la transcripción y traducción para la síntesis de proteínas. Sin embargo, se ha encontrado que algunas bacterias contienen enzimas que pueden reparar la dimerización, además de que algunas células son capaces de realizar una reparación por escisión de bases o de nucleótidos. Adicionalmente, la muerte bacteriana se ha asociado a la excitación de cromóforos endógenos por parte de la radiación UVA y visible que contribuye a la formación de especies reactivas de oxígeno (ROS), causando daños permanentes en el ADN, la oxidación de aminoácidos en proteínas y la oxidación de los ácidos grasos insaturados que forman la membrana lipídica.¹² El ataque vía ROS es entonces

mencionado en la literatura como el principal mecanismo de acción durante la desinfección solar y por ende, las alternativas de tratamiento que incorporen una mayor producción de estas especies constituyen un campo de estudio en crecimiento.

3.4. PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN: FOTO-FENTON

La fotocatálisis es uno de los procesos que implica la formación de ROS, especialmente del radical hidroxilo $\text{HO}\bullet$, cuyo potencial de oxidación es el segundo mayor después del fluor ($E=2.8$ vs electrodo estándar de hidrógeno), superando a otros oxidantes tradicionales como el ozono, el peróxido de hidrógeno, el dióxido de cloro y el cloro. Además, esta tecnología es capaz de superar uno de los grandes inconvenientes que tienen muchos de los PAOs: el elevado costo por los reactivos o el coste energético por lámparas fluorescentes.¹³

Uno de los sistemas fotocatalíticos homogéneos más estudiados como mecanismo de desinfección es el foto-Fenton, el cual se basa en la descomposición del peróxido de hidrógeno catalizada por hierro para la formación de radicales $\text{HO}\bullet$ (Ec. 1). El proceso foto-Fenton es aún más efectivo dada la regeneración del ión Ferroso por foto-reducción de acuo-complejos de iones férricos ($\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$) dejando a su paso la generación de más ROS (Ec. 2). Esta foto-reducción de los complejos férricos a complejos ferrosos le da continuidad al ciclo catalítico. La principal ventaja de este mecanismo radica en que los complejos acuosos de $\text{Fe}^{2+,3+}$ no solo absorben la radiación UV sino también parte del espectro visible (hasta 600 nm que corresponden al 35% de la radiación solar). Además la profundidad de penetración de la luz es mayor cuando se le compara con la fotocatálisis heterogénea con TiO_2 y el contacto entre los contaminantes y las especies oxidativas es favorecido, siempre y cuando las soluciones sean homogéneas.¹⁴



La adición de peróxido y hierro al agua a tratar permite mejorar el proceso SODIS, ya que incorpora los sistemas $\text{Fe}^{2+,3+}/\text{UV-luz}/\text{H}_2\text{O}_2$ y fotosensibilizadores/UV, que junto con el aumento de temperatura, favorecen la inactivación de patógenos.

3.5. REACTORES SOLARES PARA LA DESINFECCIÓN

Las botellas plásticas han demostrado ser efectivas en la implementación del proceso SODIS mejorado para la inactivación de diversos tipos de microorganismos, de acuerdo con los resultados de varios autores.^{15,16,17} Sin embargo, el volumen que puede ser tratado en el proceso suele ser bajo (2 L). Por otro lado, si se aumenta el tamaño de los contenedores se puede disminuir la penetración de la radiación solar y la transferencia de masa, por lo cual se debe aumentar la cantidad de catalizador u oxidante para lograr una mejor interacción entre los reactivos.

El material también es determinante en la efectividad del proceso. En lo que respecta al PET, aunque este material no puede transmitir la radiación del rango UV-B es capaz de transmitir de manera eficiente entre el 85 y 90% de la radiación UV-A y el rango visible, siempre y cuando las botellas no estén viejas o rayadas. Por otro lado, el vidrio puede transmitir hasta el 90% de la radiación UV-A y un 45% de la UV-B, aunque este material puede producir mayores riesgos en accidentes, así como incrementar los costos del tratamiento.¹⁸

Adicionalmente, con el fin de mejorar la eficiencia del foto-tratamiento, se utilizan superficies reflectoras que colectan la radiación aprovechando la luz solar directa y difusa, lo cual disminuye el tiempo requerido para lograr la desinfección total del agua. McLoughlin et al. (2004) estudiaron el uso de tres tipos de reactores solares con superficies colectoras reflectoras diferentes: parabólico compuesto (CPC), parabólico simple (CPS) y en forma en V. Los estudios demostraron que el CPC era más eficiente en la inactivación de *E. coli* que los otros dos colectores dado a la utilización de la radiación directa y difusa (figura 2).¹⁹

Ubomba-Jaswa et al. estudiaron el efecto del volumen total de agua tratada y la velocidad de flujo en el proceso de inactivación, demostrando que un flujo continuo tiene un efecto negativo. Este hecho fue atribuido a que el proceso es mejorado cuando existe una máxima exposición ininterrumpida a la radiación y no irradiando con varias dosis letales repetidamente, durante un largo tiempo. Por tanto, se esperaría que los reactores estáticos sean más efectivos que aquellos de flujo continuo o reactores con recirculación, puesto que en el segundo caso las células acceden a un periodo de oscuridad con oportunidad de recuperación o reparación, haciendo que la desinfección no sea prominente.²⁰ Por esta razón, se realizó un estudio aumentando el volumen de la muestra a desinfectar utilizando un reactor EBR, siglas en inglés *Enhanced Batch Reactor* (Reactor Batch Mejorado), de vidrio dispuesto sobre una superficie colectora que, de acuerdo a los resultados presentados por algunos autores, ha demostrado ser eficiente para la remoción bacteriana en estudios realizados con agua desionizada.²¹

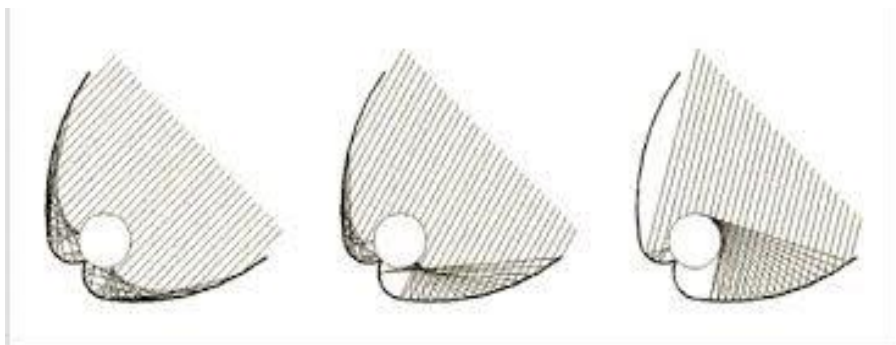


Figura 2. Disposición de la radiación cuando se utiliza un reactor tipo CPC. (Tomado de El reactor solar fotocatalítico: estado del arte, Cap. 17 del libro Solar Safe Water. Julián Blanco, 2005)

3.6. DESCRIPCIÓN GENERAL SOCIOGEOAMBIENTAL DE LAS ZONAS DE MUESTREO

El afluente de Pance, es un río que nace en los Farallones de Cali a alturas de Pico Pance (4000 msnm) en la cordillera occidental colombiana. Corresponde a una fuente con influencia de dos zonas de vida a lo largo de

sus 25 Km de recorrido: Bosque seco tropical y bosque húmedo premontano.²² El caótico crecimiento urbanístico en la parte media-alta de la cuenca ha deteriorado la calidad del agua a causa de la proliferación de pozos sépticos, obras civiles, vertimiento de aguas residuales y la contaminación por los sectores agropecuarios, además por el uso inadecuado como centro turístico. Este hecho afecta a la población que se abastece constantemente del flujo hídrico, ya que no cuentan con un sistema de potabilización ni de tratamiento de aguas residuales.

El sector de la Buitrera, corregimiento de la ciudad de Cali, cuenta con características socioeconómicas muy similares a las de Pance, y por encontrarse en inmediaciones de la cordillera occidental presenta tres zonas de vida: Bosque seco tropical, bosque húmedo premontano y bosque muy húmedo montano bajo. El corregimiento de la Buitrera se encuentra en las subcuencas del río Lilí y el río Meléndez, en donde la primera presenta un grado de erosión severa y moderada, repercutiendo en la calidad y cantidad del agua de consumo en algunos asentamientos ubicados sobre la subcuenca²². Cabe destacar que además del sector agropecuario, la minería de carbón es otra de las actividades económicas que se explotan en el sector. La localidad llamada "Altos del Rosario" se ubica muy cerca de los límites del Parque Nacional Natural Farallones de Cali, en la parte alta de la cuenca del río Lilí (1340 a 1510 msnm). Esta zona cuenta con una bocatoma para suministro de agua, con problemas de abastecimiento generados por la presión de fluido, además de una alta turbiedad en épocas de lluvia. La comunidad ha empezado a utilizar para agua de consumo nacimientos alternos a la cuenca, de la que no se efectúa ningún tratamiento para el mejoramiento de la calidad del agua.

Por otro lado, el municipio de Villarica, ubicado en el norte del departamento del Cauca, cuenta con un clima cálido presentándose en un territorio plano a 970 msnm, permitiéndole dedicarse mayoritariamente al cultivo de caña de azúcar, frutas y verduras. Como recursos hídricos cuenta con el río Cauca, el río Palo y las quebradas La Vieja, Tabla, La Quebrada, Saladillo y Potoco. La

población se ha enfrentado a grandes inconvenientes para la distribución de agua para consumo, ya que EMVILLARICA E.S.P, empresa encargada del acueducto, compra agua en bloque a EARPA S.A.E.S.P, cuya fuente de abastecimiento es el río Palo, dejando un estrecho margen financiero al municipio. Debido a la falta de continuidad del líquido vital, que a su vez de acuerdo al Instituto Nacional de salud no cumple con los parámetros fisicoquímicos y microbiológicos de calidad, los habitantes han buscado fuentes alternas como aljibes y afluentes a las afueras de la zona urbana²³. Mayoritariamente, la población se ha abastecido de agua proveniente del sitio conocido como “El Chorro”, un nacimiento de hidrografía no estudiada, ubicado dentro del predio de un ingenio cercano que ha presentado históricamente parámetros aceptables para el consumo humano.

4. METODOLOGÍA

4.1. SELECCIÓN DE LAS COMUNIDADES Y MUESTREO DE AGUA PARA EL PROCESO DE DESINFECCIÓN

Los afluentes estudiados propiciaron fuentes que se diferenciaron por su alcalinidad, lo que permitió realizar un estudio de la robustez del método de desinfección. Así mismo, los puntos y el tiempo de muestreo fueron fijados con respecto al acceso de la comunidad al afluente, basándose en el punto de abastecimiento de la comunidad; y de la turbidez, evitando muestreos en tiempos con baja influencia de luz solar y lluvias, que generan un aumento de la carga orgánica en el agua. De esta forma, se hicieron muestreos mensuales de los afluentes Pance, Villarica y Buitrera durante el periodo Enero a Mayo de 2014 para caracterizar la fuente, y semanales para evaluar la eficiencia del proceso de inactivación bacteriana, únicamente haciendo uso de la muestra proveniente de Pance. Así mismo, en el periodo de Abril a Junio y de Agosto a Octubre se realizaron muestreos semanales y/o quincenales en los afluentes Pance, Villarica, y Buitrera, con el fin de evaluar el efecto de matriz y la eficiencia de los reactores de vidrio.

4.2. ANÁLISIS DE LA CALIDAD FISICOQUÍMICA Y MICROBIOLÓGICA DEL AGUA A TRATAR

Con el fin de conocer la calidad del agua y entender el proceso de desinfección, se realizaron cuatro muestreos de 5 L de cada afluente y se evaluaron los siguientes parámetros fisicoquímicos por triplicado:

4.2.1 TURBIDEZ

La turbidez fue determinada espectrofotométricamente a una longitud de onda de 860 nm midiendo unidades de atenuación de formazina (FAU) que son equivalentes a las unidades nefelométricas de turbidez (NTU). Según el método D7315 (ASTM, 2012).

4.2.2 ALCALINIDAD

La alcalinidad se determinó en mg de CaCO_3 , mediante una curva de titulación potenciométrica con una solución estandarizada de ácido clorhídrico. Según el método SM2320B (Standard Methods, 21th, 2005).

4.2.3 CLORUROS

Para la determinación de cloruros se utilizó el método argentométrico de Mohr, en donde se ajusta el pH entre 6,5 y 10 y se titula con una solución estandarizada de nitrato de plata, reportando mg de Cl^- . Según el método SM4500- Cl^- B (Standard Methods 21th, 2005)

4.2.4 DUREZA

La dureza total se determinó por medio de una valoración con EDTA, usando como indicador Negro de Eriocromo T que cambia de rojo vino a azul-violeta en el punto de equivalencia. El pH durante la estandarización debe estar alrededor de 10 unidades. Según el método SM2340C (Standard Methods, 21th, 2005).

4.2.5 DETERMINACIÓN DE HIERRO

El hierro se analizó por la técnica de Absorción Atómica con atomización por llama a una longitud de onda de 248,3 nm. Como estándares se utilizaron soluciones de sulfato ferroso en un rango de concentración de 0,3 – 5 ppm. Según el método SM3111B (Standard Methods, 21th, 2005).

4.2.6 DETERMINACIÓN DE HIERRO SOLUBLE

Mediante el método de la ferrozina, se tomaron 7 mL de la muestra y se hicieron reaccionar con 100 μL de cloruro de hidroxilamina al 5%. A continuación se hace reaccionar con 250 μL de ferrozina al 4,9 mM. La absorbancia fue determinada espectrofotométricamente de acuerdo con el método descrito por Stookey (1970).

4.2.7 NITRITOS

La determinación de nitritos se realizó por el método espectrofotométrico basado en la formación de un compuesto azo a pH entre 2-2,5 por diazotización con la

N-(1-naftil)-etilendiamina, cuya longitud de onda de máxima absorción es 543 nm. Según el método SM4500-NO₂⁻ B (Standard Methods, 21th, 2005).

4.2.8 NITRATOS

La determinación de nitratos se efectuó por espectrofotometría ultravioleta a 220 nm y a 275 nm, realizando una corrección por la cantidad de materia orgánica encontrada en el agua. Según el método SM4500-NO₃⁻ B (Standard Methods, 21th, 2005).

4.2.9 FOSFATOS

Los fosfatos fueron determinados por el método de formación del ácido vanadomolibdofosfórico y lectura a 420 nm. Las soluciones estándares son preparadas a partir de fosfato diácido de potasio. Según el método SM4500-P C (Standard Methods, 21th, 2005).

4.2.10 CARBONO ORGÁNICO TOTAL (TOC)

El carbono orgánico no purgable (NPOC), fue determinado mediante un Analizador de Carbono Orgánico Total SHIMADZU modelo VCSH empleando como estándar una solución de biftalato de potasio. Según el método SM5310B (Standard Methods, 21th, 2005).

4.2.11 pH, CONDUCTIVIDAD Y OXÍGENO DISUELTO

El seguimiento de estos parámetros fue llevado a cabo empleando un electrodo de membrana, una celda de conductividad y una sonda óptica de oxígeno disuelto, respectivamente, marca Thermo Scientific ORION. A su vez estos instrumentos proporcionaron la temperatura de la muestra. La sonda óptica cumple con los requerimientos del método D888C (ASTM 2005).

4.2.12 COLIFORMES TOTALES Y FECALES

Los coliformes totales y fecales fueron determinados por el método de filtración en membrana de nitrato de celulosa de 0,45 µm y siembra en agar Chromocult (CC agar), con posterior incubación a una temperatura de 37 °C. Mediante recuento en placa de colonias de color rosa y violeta se establece el aproximado

de coliformes totales, y el conteo de colonias color violeta permite conocer el aproximado de coliformes fecales, ambos conteos fueron reportados en unidades formadoras de colonias (UFC)/100 mL. Según modificación del método de agar TBX ISO/DIS Standard 16649.

4.3 EFICIENCIA DEL PROCESO DE DESINFECCIÓN EN AGUAS NATURALES MEDIANTE FOTO-FENTON A pH NEUTRO

Se realizaron doce muestreos de 10 L de agua natural proveniente del Río Pance, tal como se consigna en la tabla 2, para utilizar en los contenedores de PET de 480 mL: Se evaluaron los procesos de luz (SODIS), luz/H₂O₂ y luz/Fe^{2+,3+}/H₂O₂ por duplicado, empleando concentraciones de hierro y peróxido de hidrógeno de 0.3 y 10 ppm respectivamente. Se efectuaron seguimientos de la temperatura, el pH, la concentración de materia orgánica, hierro soluble, peróxido de hidrógeno y la carga bacteriana a tiempos de irradiación solar de 5, 15, 25, 50, 75, 90 y 115 W_{UV}/m².h, determinados mediante un radiómetro marca ACADUS S2400. Se aumentó la concentración del catalizador a 0.7 ppm, además de la utilización de oxalato ferroso como fuente de hierro. Se evaluó la amplitud en la exposición frente a la radiación hasta obtener una energía acumulada de 170 W_{UV}/m².h. Igualmente, el aumento del peróxido de hidrógeno hasta 20 ppm. Se analizan los parámetros fisicoquímicos consignados en la sección 4.2.

4.4 EVALUACIÓN DEL MATERIAL Y LA CONFIGURACIÓN DEL COLECTOR EN EL REACTOR

Después de conocer las condiciones óptimas de la desinfección, se realizaron tres muestreos semanales y/o quincenales en cada periodo en los afluentes de Pance y Villarica, que además de determinar la incidencia del material y la configuración del colector, permitió evaluar la influencia de la concentración de hierro natural en el proceso. Se realizaron tres muestreos semanales en el mes de noviembre en la fuente de Buitrera; tal como se consigna en la tabla 2. Se evaluaron los reactores en botellas de vidrio y el EBR realizando los procesos de luz (SODIS), luz/H₂O₂ y luz/Fe^{2+,3+}/H₂O₂ por duplicado, con el fin de comparar el efecto del material y el aumento del volumen en conjunto con el colector parabólico, respectivamente. Se realizaron seguimientos de la temperatura, el

pH, la concentración de materia orgánica, hierro soluble, peróxido de hidrógeno y la carga bacteriana a tiempos de irradianza solar de 5, 15, 25, 50, 75, 90 y 115 $W_{UV}/m^2.h$. Se analizan los parámetros fisicoquímicos consignados en la sección 4.2.

4.5 INFLUENCIA DE LA MATRIZ EN EL PROCESO DE FOTOCATÁLISIS

Se tomaron tres muestras de 10 L de agua de cada uno los tres afluentes naturales del suroccidente colombiano mencionados como se muestra en la tabla 2. Los procedimientos fotocatalíticos se llevaron a cabo por duplicado empleando concentraciones de 10 ppm de H_2O_2 y 0.3 ppm de hierro y cada muestra irradiada con luz solar en los mismos tiempos mencionados en la sección 4.3. Se realizó un seguimiento de la temperatura, el pH, la concentración de materia orgánica, la concentración de hierro soluble, la concentración de peróxido de hidrógeno y la concentración bacteriana total. Así mismo, se determinaron los parámetros fisicoquímicos consignados en la sección 4.2, verificando la calidad del agua fototratada.

4.6 MEDICION DE LA FORMACIÓN POTENCIAL DE THM's (FPTHMs)

Se realizaron dos muestreos en el mes de Enero del 2015 como se menciona en la tabla 2 y se dosifica con una solución estándar de 100 mg Cl_2/L usando como fuente hipoclorito de sodio. Se efectuó una cloración convencional al agua sin y con fototratamiento obtenida, por duplicado, del afluente de Pance, dado a que la concentración de TOC de esta fuente fue en promedio mayor si se compara con las otras fuentes en estudio. A las 2 horas se midió el cloro residual libre por triplicado por el método colorimétrico DPD, garantizando una concentración de 0,2 a 1,5 mg/L, de acuerdo a la normatividad colombiana para agua potable. Se determinó la concentración bacteriana total y coliformes en las muestras antes y después de la cloración.

El análisis de THM's se dejó a cargo del laboratorio de análisis químico, ECOQUÍMICA, de la ciudad de Cali, reportando concentraciones en el agua a analizar de bromoformo, cloroformo, dibromocloroformo y bromodicloroformo.

De acuerdo al método estándar 5710B del *Standard Methods 2005* se determina la FPTHMs.

Tabla 2. Cronograma de muestreo para los experimentos programados en un periodo de un año.

	ene-14			feb-14			mar-14			abr-14			may-14			jun-14			jul-14			ago-14			sep-14			oct-14			nov-14			dic-14			ene-15		
4.2 Calidad fisicoquímica y microbiológica del agua	8	13		29		18		4	18	3	16		5	19																									
						20				3			8																										
4.3 Eficiencia del proceso de desinfección	8		22		4	12		25	4	12		25	9	23	30	13																							
4.4 Evaluación del material y la configuración											3	16		8	14		3						11	20	3	10	16	1	8		29	4	25						
4.5 Influencia de la matriz																						11	20	3	10	16	1			29	4	25							
4.6 Formación potencial de THM's																																			13	20			

Pance
Villarica
Buitrera

*El número en la casilla corresponde al día del muestreo en el mes dado.

*Durante el periodo de Enero a Abril y Julio a Octubre se tuvo tiempo seco.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 ANALISIS DE LA CALIDAD DEL AGUA DE TRES AFLUENTES CORRESPONDIENTES A LA ZONA SUROCCIDENTAL DE COLOMBIA

La tabla 3 muestra que el pH de los afluentes de Pance, Villarica y La Buitrera son en promedio de 6.85, 5.11 y 7.19 unidades, respectivamente. En el afluente de Pance los parámetros fisicoquímicos varían durante los periodos de muestreo dado a épocas de lluvia y recreación en el sitio. Por otro lado, algunos parámetros fisicoquímicos en el afluente de Villarica no se detectaron como la concentración de iones de nitrito, nitrato y sulfato, la concentración de fosfatos y la dureza cálcica es baja y la concentración de cloruros es alta. El afluente presenta pequeñas variaciones en su calidad, además de ser una matriz que se caracteriza por presentar poca turbiedad, lo que favoreció el proceso de desinfección. En cuanto al afluente de la Buitrera, no se apreciaron grandes variaciones en los parámetros fisicoquímicos ya que el sitio de muestreo correspondía a una zona hídrica de baja contaminación antropológica. La alta alcalinidad es el parámetro a resaltar en esta fuente posiblemente debido al tipo de terreno arcilloso en el que se encuentra el afluente.

De esta forma, la investigación se centró en la utilización de aguas de tipo ácidas, alcalinas e intermedias como son los afluentes en Villa Rica, La Buitrera y Pance, respectivamente.

Tabla 3. Parámetros fisicoquímicos de los afluentes de Pance, Villa Rica y Buitrera durante cinco meses de muestreo.

Afluente Pance							
Parámetro	Minigráfica de variación del parámetro	Promedio	%CV	Parámetro.	Minigráfica de variación del parámetro.	Promedio.	%CV.
Dureza (mg CaCO ₃ /L)		12,72	49%	TOC (mg C/L)		2,61	82%
Cloruros (mg Cl ⁻ /L)		9,89	27%	Coliformes totales (UFC/100 mL)		4,42	8%
Sulfatos (mg SO ₄ ⁻² /L)		6,67	66%	Coliformes Fecales (UFC/100 mL)		4,60	13%
Nitritos (mg NO ₂ ⁻ /L)		0,01	57%	Conductividad (μS/cm)		386	10%
Nitratos (mg NO ₃ ⁻ /L)		2,94	78%	pH		6,85	2%
Fosfatos (mg PO ₄ ⁻³ /L)		1,75	113%	Oxígeno disuelto (mg O ₂ /L)		8,23	4%
Turbiedad (NTU)		2,03	7%	Alcalinidad (mg CaCO ₃ /L)		11,21	33%
Afluente Villa Rica							
Parámetro	Minigráfica de variación del parámetro	Promedio	%CV	Parámetro.	Minigráfica de variación del parámetro.	Promedio.	%CV.
Dureza (mg CaCO ₃ /L)		0,29	9%	TOC (mg C/L)		1,13	5%
Cloruros (mg Cl ⁻ /L)		21,49	6%	Coliformes totales (UFC/100 mL)		3,62	5%
Sulfatos (mg SO ₄ ⁻² /L)		N.D.	N.C.	Coliformes Fecales (UFC/100 mL)		3,32	10%
Nitritos (mg NO ₂ ⁻ /L)		N.D.	N.C.	Conductividad (μS/cm)		228	2%
Nitratos (mg NO ₃ ⁻ /L)		N.D.	N.C.	pH		5,11	10%
Fosfatos (mg PO ₄ ⁻³ /L)		0,52	47%	Oxígeno disuelto (mg O ₂ /L)		7,37	26%
Turbiedad (NTU)		0,69	33%	Alcalinidad (mg CaCO ₃ /L)		6,23	10%

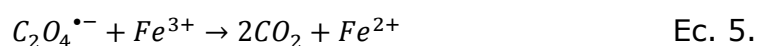
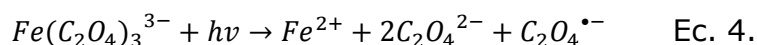
Afluente Buitrera							
Parámetro	Minigráfica de variación del parámetro	Promedio	%CV	Parámetro.	Minigráfica de variación del parámetro.	Promedio.	%CV.
Dureza (mg CaCO ₃ /L)		16,38	13%	TOC (mg C/L)		1,51	18%
Cloruros (mg Cl ⁻ /L)		11,68	17%	Coliformes totales (UFC/100 mL)		3,76	4%
Sulfatos (mg SO ₄ ⁻² /L)		7,05	24%	Coliformes Fecales (UFC/100 mL)		3,76	4%
Nitritos (mg NO ₂ ⁻ /L)		0,02	41%	Conductividad (μS/cm)		486	9%
Nitratos (mg NO ₃ ⁻ /L)		1,56	8%	pH		7,19	4%
Fosfatos (mg PO ₄ ⁻³ /L)		0,72	20%	Oxígeno disuelto (mg O ₂ /L)		12,30	5%
Turbiedad (NTU)		1,75	21%	Alcalinidad (mg CaCO ₃ /L)		50,93	8%

*N.D.: No se detecta; N.C.: No se calcula

**El promedio corresponde a cinco muestreos realizados desde el mes de Enero de 2014 hasta Mayo 2014.

5.2. EVALUACIÓN DE LA DESINFECCIÓN MEDIANTE EL PROCESO FOTO-FENTON A pH NEUTRO

La figura 3 muestra la remoción bacteriana en agua de Río Pance utilizando como fuente de hierro sulfato ferroso heptahidratado y oxalato ferroso preparado el mismo día a partir de sulfato ferroso heptahidratado y ácido oxálico dihidratado, haciéndose evidente la aparición del complejo por su característico color amarillo. Pudo observarse que la mayor remoción bacteriana fue alcanzada después de un menor tiempo de irradiación mediante el uso de la segunda especie de hierro. Se ha demostrado que los agentes acomplejantes tienden a solubilizar el ión metálico evitando la falta de disponibilidad del catalizador en el proceso ya que como muchos autores han confirmado los iones como sulfato, fosfato, nitrato, carbonato y cloruro, además de actuar como *scavenger* del radical hidroxilo, tienden a precipitar el hierro iónico.²⁴ Además de eso, los complejos con los iones carboxilato tienen un rendimiento cuántico mayor que los acuocomplejos de hierro (III), permitiendo mejorar la eficiencia fotónica y así ininterrumpir el ciclo fotoFenton.²⁵ La ecuación 4 y 5 evidencian la fotorreducción del hierro cuando se utiliza oxalato ferroso como fuente catalítica. Por otra parte, la temperatura aumentó entre 36 y 39 °C y el pH permaneció en un rango entre 6.6 y 6.9. Cabe destacar que el peróxido de hidrógeno no se consumió completamente, obteniendo una concentración al final del proceso alrededor de 5.0 ppm, y observando que la concentración bacteriana final en los experimentos que referencian a la figura 3 es equivalente.



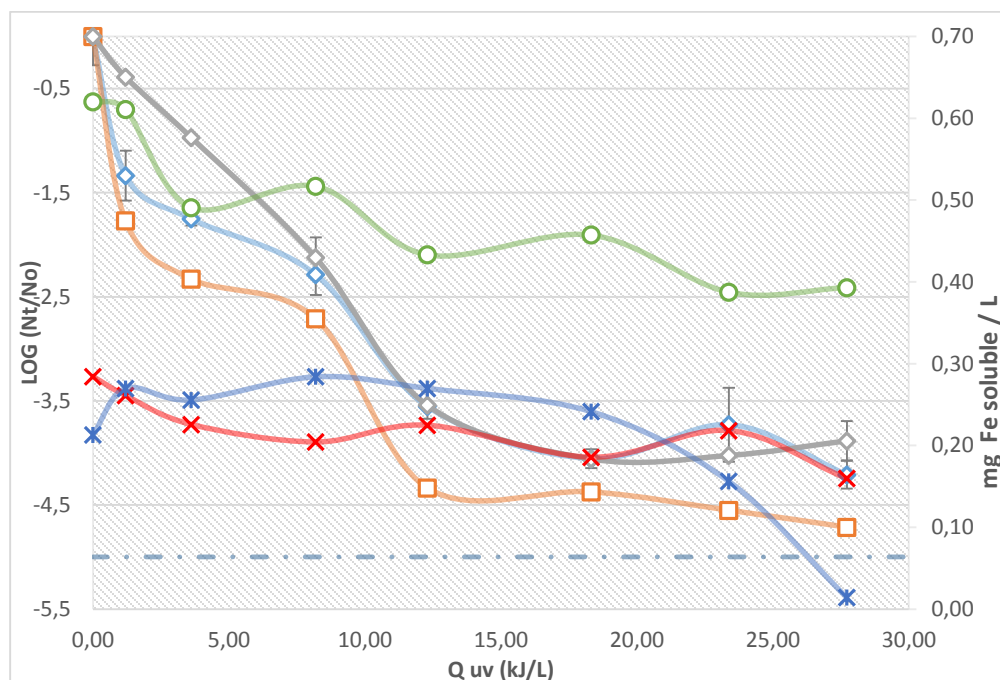


Figura 3. Fotocatálisis en botellas PET para la desinfección de agua proveniente de Pance con 10 ppm de peróxido de hidrógeno. Desinfección 0,3 ppm de Fe (FeSO_4) ($\diamond$). Desinfección 0,3 ppm de Fe (FeOx) ($\square$). Desinfección 0,7 ppm de Fe (FeOx) ($\diamond$). Hierro soluble a 0,3 ppm de Fe (FeOx) (*). Hierro soluble a 0,3 ppm de Fe (FeSO_4) (*). Hierro soluble a 0,7 ppm de Fe (FeOx) ($\circ$).

Dado a que el uso del oxalato ferroso permitió obtener una cinética de desinfección más favorable, los experimentos posteriores fueron llevados a cabo utilizando esta especie química como catalizador.

Por otro lado, es de esperarse que a concentraciones mayores de hierro el proceso presente una cinética mayor, debido a un mayor rendimiento en la producción de radicales hidroxilo por reacción con el peróxido remanente. Sin embargo, la figura 3 muestra como a una concentración de 0.7 ppm de hierro inicial el proceso de desinfección tiende a ser más lento a pesar de tener una mayor cantidad de hierro soluble.

Al utilizar una concentración de 0.7 ppm de Fe como oxalato ferroso, la concentración de peróxido remanente es de 6,19 ppm, lo que conlleva a deducir que el consumo de peróxido con el Fe^{2+} es menor, debido al aumento de la turbidez que reduce el proceso de fotoreducción del Fe^{3+} . Es posible que especies

coloidales o precipitadas formadas gracias al favorecimiento a pH neutro de la generación de los acuohidróxi complejos del ión férrico, afecte la transmisión de fotones, reduciendo la producción de radicales hidroxilo.²⁶

Adicionalmente, también cabe destacar que la muestra tratada con 0,7 ppm de hierro como oxalato ferroso presentó recuperación bacteriana al cabo del proceso de irradiación. De acuerdo con la bibliografía la utilización del hierro en la homeostásis microbiológica puede afectar la disponibilidad prooxidativa, explicando la ineffectividad del proceso para la remoción bacteriana completa^{27,28}. Además de ello, dado a que la matriz de agua superficial contiene nutrientes como oligoelementos, grupos prostéticos, hidratos de carbono y restos aminoacídicos, existe la posibilidad de una recuperación metabólica. En contraste, en los estudios previos realizados en el grupo de investigación GAOX, con agua desionizada, sí se llega a la desinfección, probablemente porque la población bacteriana no cuenta con fuentes de subsistencia en pro de los sistemas de reparación y mecanismos de defensa celular.

Por otra parte, en los mencionados experimentos la concentración inicial de carbono orgánico no excedió los 3,0 mg C/L y la mineralización después del tratamiento fue del 33%. Con el fin de analizar la influencia de la matriz en el proceso, se realiza una filtración del agua a tratar eliminando el contenido bacteriano. Tal como se muestra en la figura 4, la cantidad de peróxido consumido en el proceso es equivalente a los experimentos realizados con carga bacteriana, concluyendo que la matriz también sufre un proceso de oxidación dada la cantidad de iones en estado reducido, como el amonio, nitrito, pirofosfatos, sulfitos y ácido sulfhídrico, al igual que la formación de otros radicales de cloro, nitrato, sulfato, disulfato, carbonato y fosfato, que tienen potenciales de oxido-reducción menores al radical hidroxilo a pH cercano a 7.²⁹

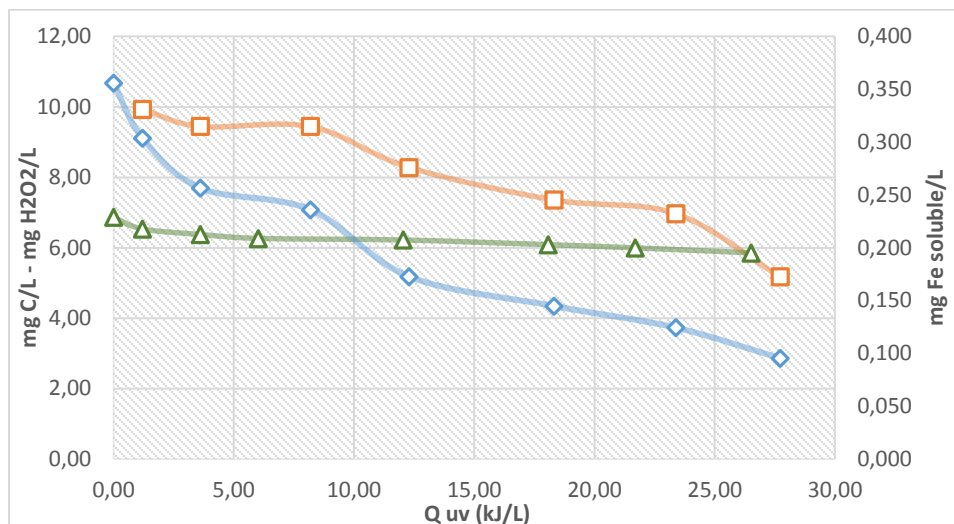


Figura 4. Fotocatálisis de agua del río Pance en botellas PET utilizando 0,3 ppm de hierro en forma de oxalato ferroso y 10 ppm de peróxido. Peróxido de hidrógeno (□). Hierro soluble (◇). TOC (△).

En el análisis del descenso del contenido de TOC, iniciando con una concentración inicial de 6,8 mg C/L y a su vez un valor mayor de turbidez dadas a las lluvias en días anteriores al muestreo, en comparación con otras matrices, se determinó una mineralización del 15%, comprobando que el proceso fotocatalítico desmejora su eficiencia con fuentes hídricas que dificulten la transmisión fotónica. Uno de los parámetros fisicoquímicos que tiende a disminuir en gran manera es la alcalinidad (79,9%) debido a la precipitación del hierro en carbonatos ($K_{ps} \text{ FeCO}_3 = 3,2 \times 10^{-11}$). Además de ello, estos carbonatos pueden actuar como *scavengers* del proceso oxidativo y pueden proporcionar, al igual que los demás iones, competencia por el ataque de los ROS.²⁹

5.3. EVALUACIÓN DEL EFECTO DEL MATERIAL DEL REACTOR SOLAR EN EL EL PROCESO DE DESINFECCIÓN

La figura 5 muestra el proceso fotocatalítico variando solamente el material del reactor, como se ha realizado por autores como Nalwanga, R. et al. y Ubomba-Jaswa, E. et al.,^{30,21} evidenciándose en la primera etapa de la desinfección con las botellas de vidrio una curva de inactivación lineal rápida seguida de una disminución lenta de la población. Es este reactor se alcanzó un mayor nivel de desinfección, con aproximadamente 4 Log de reducción en la carga bacteriana

inicial cuando se llegó a una irradiación de 18 kJ/L, en comparación con las botellas de PET, indicando una remoción de 3 Log alrededor de 13 kJ/L de energía acumulada.

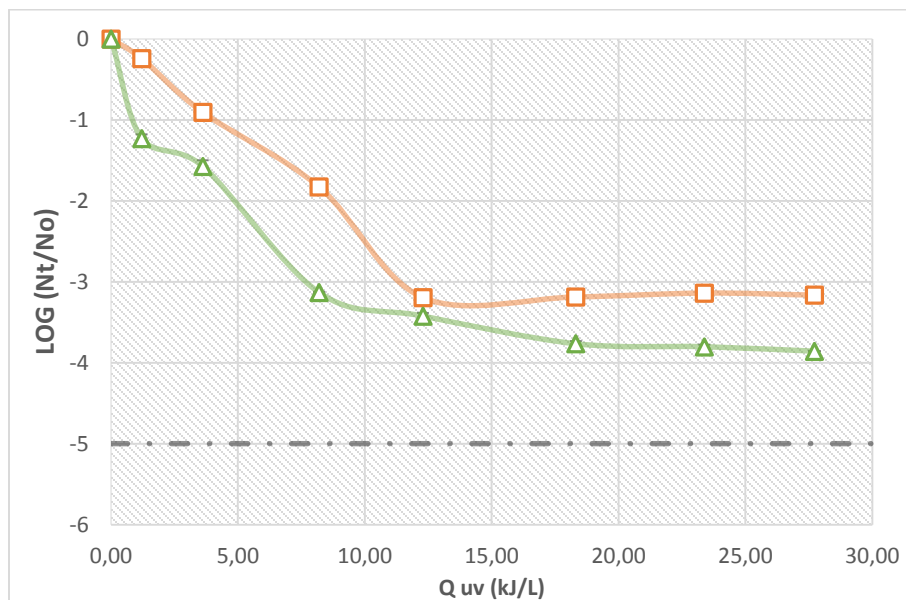
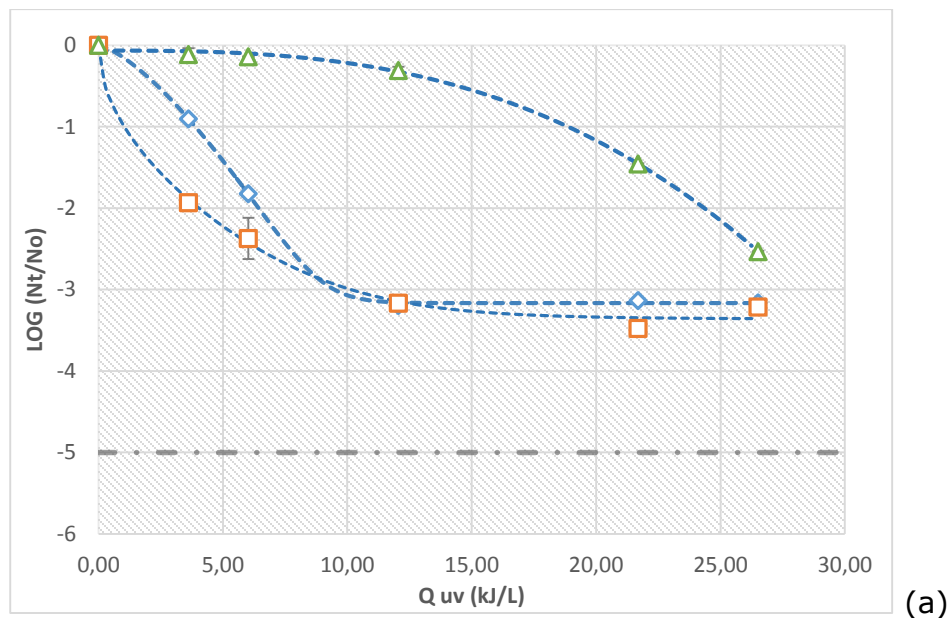


Figura 5. Fotocatálisis para la desinfección de agua proveniente del río Pance para la comparación del material en la desinfección con 0,3 ppm de hierro como oxalato ferroso y 10 ppm de peróxido. PET (□). Vidrio (Δ).

Mediante los experimentos de control de Luz y Luz/H₂O₂ evidenciados en la figura 6 permitieron observar la sinergia o efecto de la radiación y del peróxido de hidrógeno en cada uno de los reactores, haciéndose notable como el efecto de la luz solar en las botellas de vidrio tienen una mayor influencia positiva con respecto a las botellas de PET. En este último reactor se observa que en el control SODIS aparece un hombro correspondiente a una etapa de latencia (fase lag) en los primeros instantes del tratamiento, seguido de un descenso lineal; contrario a la inactivación con el material de borosilicato, en donde se presenta una inactivación exponencial hasta una energía acumulada de aproximadamente 13 kJ/L seguido de una cola.

El efecto provocado por la presencia de peróxido de hidrógeno en conjunto con la luz, se evalúa mediante la descripción de un modelo cinético de inactivación microbiana permitiendo de forma estadística determinar diferencias en los

procesos. El modelo que mejor se ajusta a la cinética de desinfección, evaluando el coeficiente de determinación (R^2) y el error cuadrático medio (ECM), de acuerdo a los datos experimentales, corresponde al publicado por Mafart (2005)^{31,32} (Figura 6). Este modelo se ajusta a una distribución tipo Weibull diseñada para sistemas que son variables. El modelo asume que los microorganismos son incapaces de resistir algún tipo de estrés, además de que asume una población heterogénea, aceptando el hecho de que cada inactivación es individual de acuerdo a la resistencia al tratamiento. Dos parámetros estadísticos a seguir son el valor δ que corresponde al tiempo necesario para reducir en 1 Log la población bacteriana inicial y p es el parámetro que indica la forma de la curva de la ecuación, siendo convexa cuando n es mayor que 1 y cóncava cuando es menor que 1.



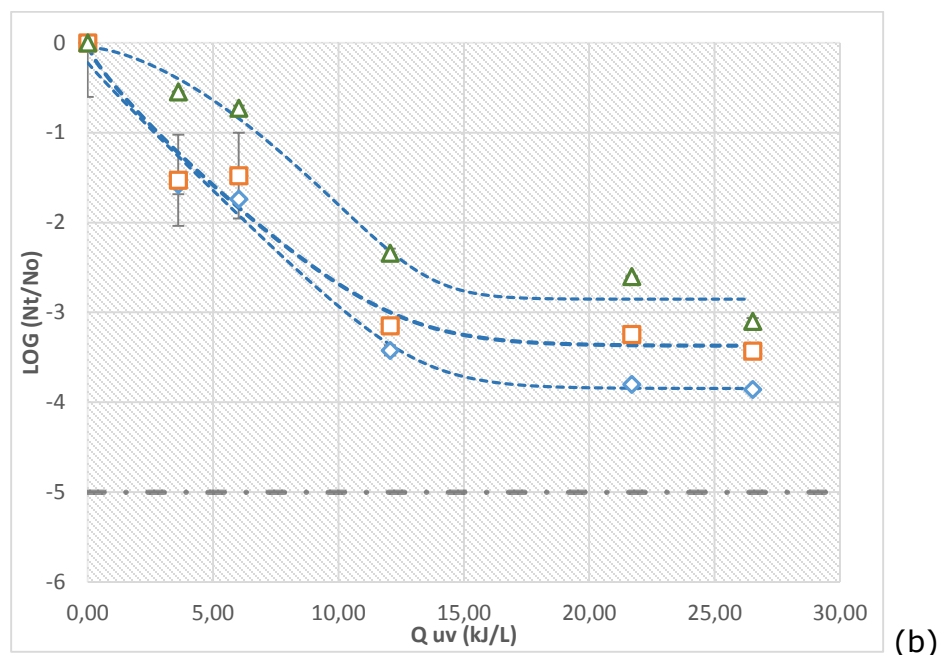


Figura 6. Desinfección con botellas mediante el proceso fotoFenton con 10 ppm de peróxido de hidrógeno y 0,3 ppm de hierro como oxalato ferroso en el afluyente Pance. Modelación Mafart (---) Luz/H₂O₂ (□). Luz (Δ). FotoFenton (◇). (a) botellas de PET. (b) botellas de vidrio

De acuerdo con la información mostrada en la tabla 4, la incidencia del peróxido de hidrógeno en el tratamiento por medio de las botellas de borosilicato no muestra una diferencia significativa con respecto al mismo proceso dopando hasta una concentración de 0,3 ppm de hierro dando detalle a las tendencias y los valores δ . Sin embargo, en las botellas PET, se observó una disminución de la cinética de desinfección al introducir hierro al sistema. También, la población residual al final del tratamiento fue mayor en el proceso foto-Fenton y además la curva de desinfección fue convexa dado el valor de $p > 1$, contrario al experimento de control luz-H₂O₂ ($p=0,56$). Sin embargo, al analizar el contenido de hierro en el agua proveniente al río Pance se determinó una concentración de 0,072 ppm de hierro total, lo que pudo incidir en los resultados de los controles realizados, debido a que la reacción Fenton es inevitable.

Tabla 4. Parámetros del modelamiento cinético según Mafart de la desinfección en dos reactores solares con agua del afluyente Pance

Reactor solar	Botellas de PET		Botellas de vidrio	
Condiciones	Luz – Peróxido	Foto-Fenton	Luz – Peróxido	Foto-Fenton
δ (kJ/L)	2,43 ± 0,23	3,45 ± 0,09	2,18 ± 1,38	1,88 ± 0,85
p	0,56 ± 0,12	1,22 ± 0,05	0,67 ± 0,30	0,61 ± 0,17
N(res)	2,45 ± 0,21	2,71 ± 0,01	2,71 ± 0,24	2,22 ± 0,17
R²	0,9949	0,9998	0,9717	0,9848

La concentración de hierro en el afluente de Villa Rica no se detectó, lo que permitió realizar los experimentos de control con una mayor certeza de que el ensayo con peróxido de hidrógeno no fuera realmente un proceso foto-Fenton.

Las curvas de desinfección descritas en la figura 7 se ajustan al modelo de Geeraerd (2000), que describe una curva de desinfección logarítmica lineal con cola. Los parámetros a seguir corresponden a la constante cinética de desinfección *Kmax*, cuyo valor entre mayor sea mejor es el proceso, y la población residual después del tratamiento. De la misma forma, para realizar una comparación con los experimentos de control realizados con la matriz del afluente de Pance, a pesar de que los ajustes no fueron los mejores ($R^2 \approx 0,90$) también se realiza una modelización de la cinética con el modelo de Mafart.

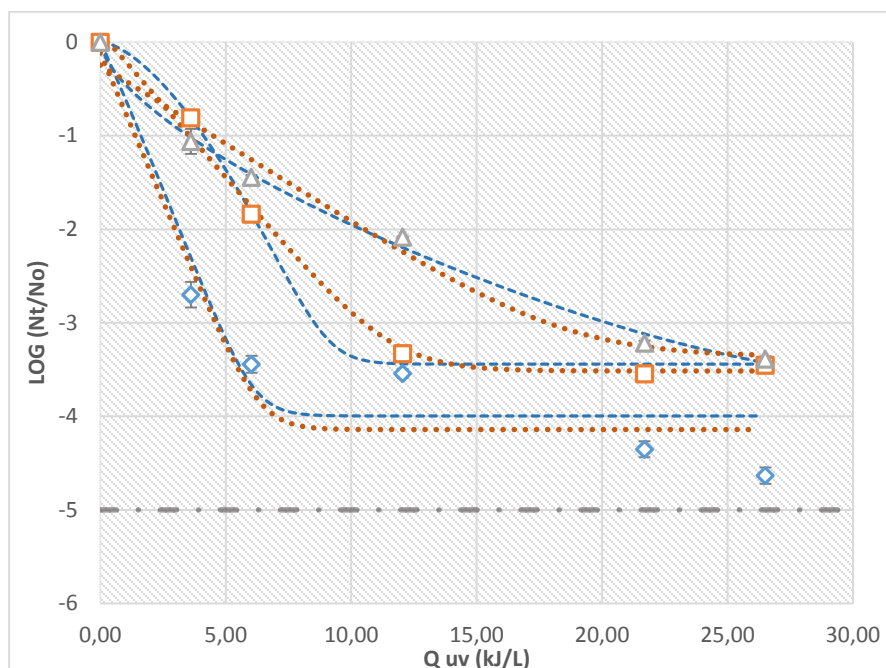


Figura 7. Desinfección en botellas de vidrio mediante el proceso fotoFenton con 10 ppm de peróxido de hidrógeno y 0,3 ppm de hierro como oxalato ferroso en el afluente Villarica. Modelación Mafart (---). Modelación Geeraerd (-.-). Luz (Δ). Luz/H₂O₂ (□). FotoFenton (◇).

Ambos modelos predicen una mejor cinética de desinfección utilizando la reacción Fenton en sinergia con la radiación solar al realizar una comparación de las constantes de velocidad según el modelo de Geeraerd, tal como se consigna en la tabla 5. El mismo hecho se presenta al comparar el valor δ según la modelación de Mafart, el cual es menor para foto-Fenton (0,17 kJ/L) que para los experimentos de control con y sin peróxido, estos últimos con valores equivalentes (2,16 – 2,15 kJ/L), proporcionando un resultado positivo a favor del proceso foto-Fenton, ya que indica que la especie oxidativa (H₂O₂) no presenta una respuesta significativa en el tratamiento en ausencia de hierro. Experimentalmente se observó como la concentración remanente de peróxido de hidrógeno disminuyó a aproximadamente 1,0 ppm al final del proceso foto-Fenton, comparado con el experimento control donde la concentración final fue de 8,0 ppm. De esta manera, en comparación con los resultados obtenidos con el afluente Pance, se demuestra como las concentraciones naturales de hierro en el agua pueden ser utilizadas para el proceso fotocatalítico.

Tabla 5. Parámetros del modelamiento de la desinfección usando botellas de vidrio.

Reactor solar	Botellas de vidrio		
Condiciones	SODIS	Luz - Peróxido	Foto-Fenton
Modelo Mafart			
δ (kJ/L)	2,16 ± 0,39	2,15 ± 2,39	0,17 ± 0,33
p	2,39 ± 0,03	1,40 ± 0,20	0,23 ± 0,09
N(res)	2,24 ± 0,40	2,59 ± 0,04	1,92 ± 0,19
R²	0,9969	0,9980	0,9325
Modelo Geeraerd			
Kmax (L/kJ)	0,43 ± 0,09	0,75 ± 0,06	1,63 ± 0,28
N(res)	2,69 ± 0,22	2,57 ± 0,07	2,20 ± 0,15
R²	0,9804	0,9941	0,9407

5.4. EVALUACIÓN DEL EFECTO DEL COLECTOR SOLAR Y DEL AUMENTO DE VOLUMEN DE AGUA A TRATAR EN EL PROCESO DE DESINFECCIÓN

Se realizó una evaluación de la eficiencia del reactor en el afluyente de Villa Rica, propiciando las mejores condiciones para el proceso foto-Fenton en el reactor EBR, ya que de acuerdo a la literatura se esperaba un mayor rendimiento cuántico en la formación de las ROS, gracias al máximo aprovechamiento de la radiación solar y a la baja alcalinidad.

En los experimentos con reactores a base de borosilicato, cabe destacar que la concentración de peróxido de hidrógeno remanente es menor comparado con los experimentos realizados en material PET. A partir de la figura 8 se puede observar que la reacción Fenton se está efectuando, ya que en cada punto de energía acumulada la concentración de peróxido de hidrógeno disminuye. Sin embargo, la fotoreducción del hierro en agua real disminuye al paso del tiempo hecho que se explica por la solubilidad del catalizador, que como se ha mencionado anteriormente la causa radica en la precipitación como sales de hierro (III).

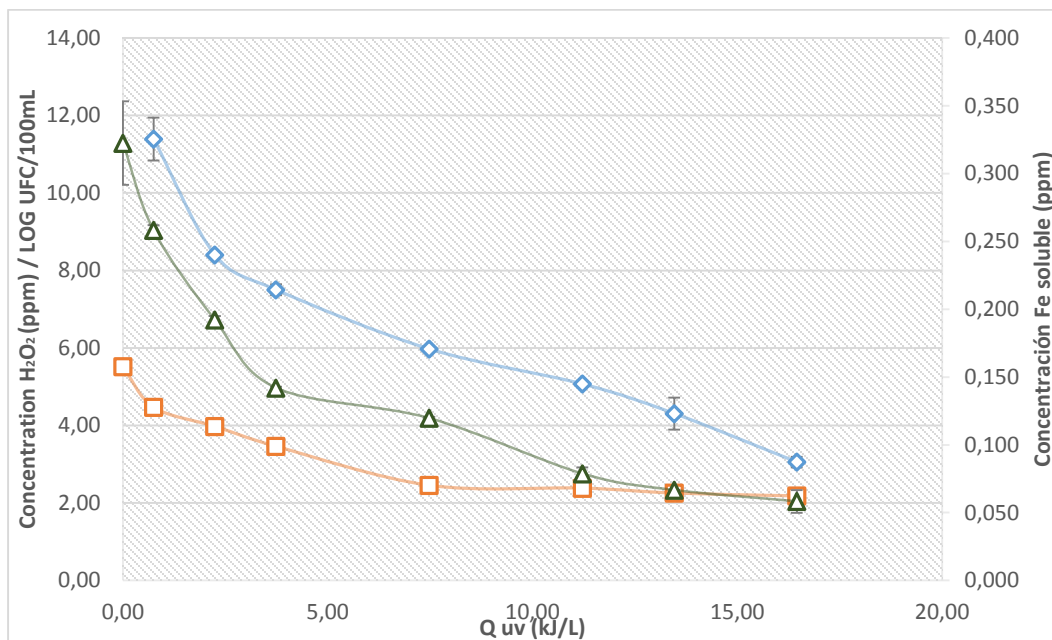


Figura 8. Fotocatálisis para la desinfección de agua proveniente de Villa Rica en EBR utilizando 0,3 ppm de hierro y 10 ppm de peróxido de hidrógeno. Desinfección bacteriana (□). Hierro soluble (Δ). Peróxido de hidrógeno (◇).

Adicionalmente, para la evaluación del proceso foto-Fenton a pH neutro en el reactor EBR, se utilizó también agua del afluente de Pance, haciéndose evidente (figura 9) que el proceso tiende a ser menos efectivo dado la poca utilización del peróxido de hidrógeno y una notable cinética de desinfección menor en donde la población residual es de aproximadamente 2 unidades logarítmicas alrededor de 15 kJ/L, comparado con el afluente de Villarica que alcanza la misma concentración bacteriana alrededor de 8 kJ/L.

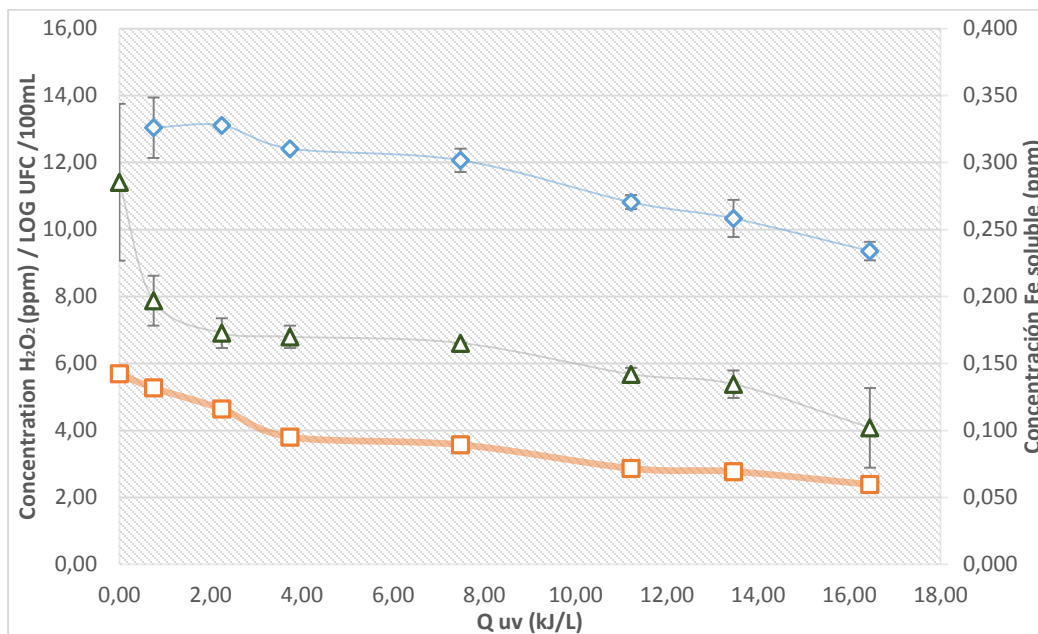


Figura 9. Fotocatálisis para la desinfección de agua proveniente de Pance en EBR utilizando 0,3 ppm de hierro y 10 ppm de peróxido de hidrógeno. Desinfección bacteriana ($\square$). Hierro soluble ($\triangle$). Peróxido de hidrógeno ($\diamond$)

Con el fin de observar la incidencia de la luz solar y el peróxido de hidrógeno se realizaron los experimentos de control, de la misma manera como se realiza en los reactores de 500 mL.

De la misma manera que en los reactores de menor volumen, la figura 10 muestra como los controles de Luz y Luz/ H_2O_2 en el afluente de Pance presentan una mediana diferencia con el tratamiento usando una concentración de hierro soluble de 0,3 mg/L, debido posiblemente a la presencia del catalizador en el agua naturalmente.

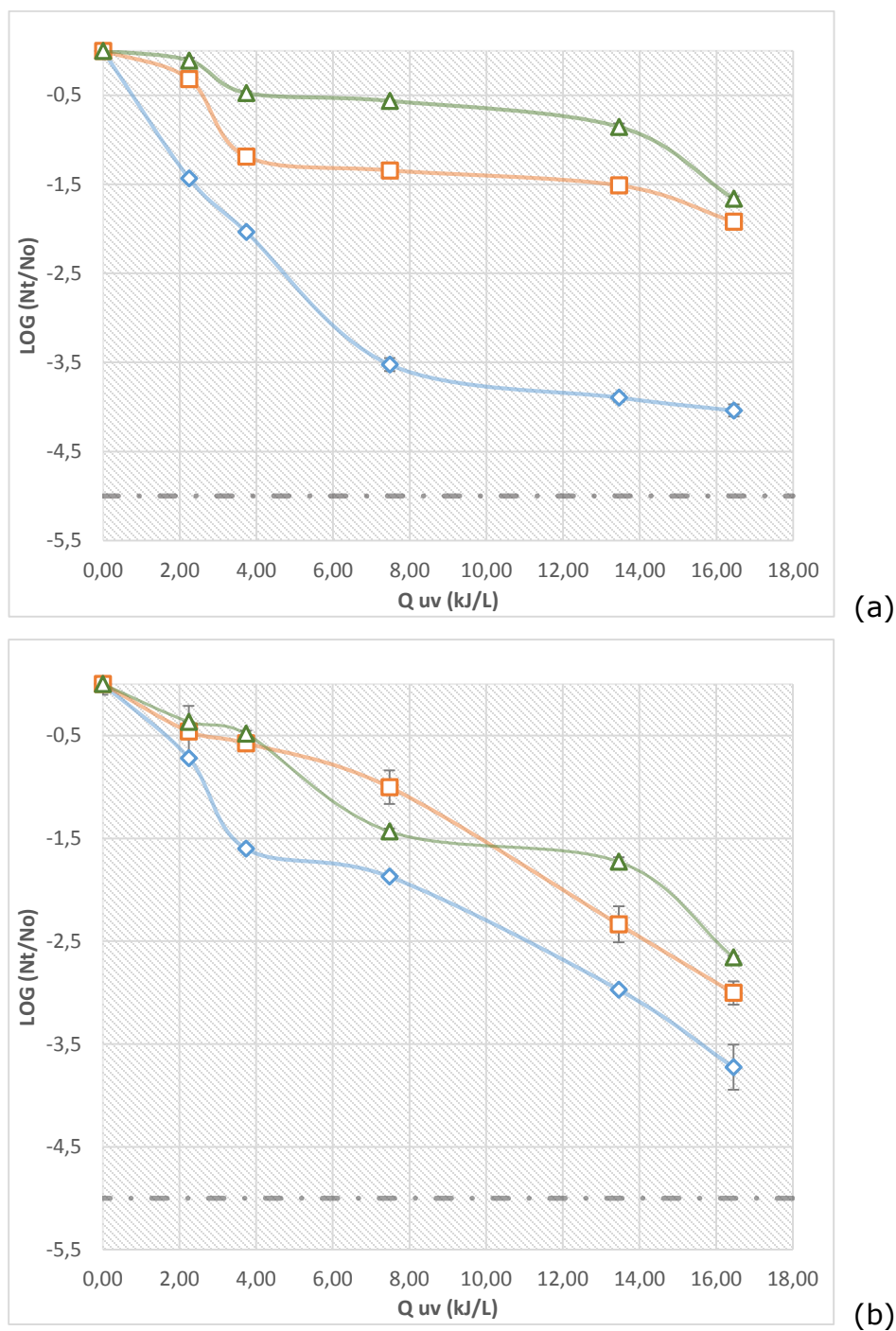


Figura 10. Desinfección en el reactor EBR mediante el proceso fotoFenton con 10 ppm de peróxido de hidrógeno y 0,3 ppm de hierro como oxalato ferroso. Luz (Δ). Luz/H₂O₂ ($\square$). FotoFenton ($\diamond$). (a) Villa Rica. (b) Pance.

La fotocatalisis de la fuente proveniente de Villa Rica, cuya concentración de hierro no se detecta por el método AA en llama, presentó una mejor cinética de

desinfección en el proceso foto-Fenton que con los diferentes controles, en los cuales ocurrió una consecuente etapa de latencia bacteriana durante gran parte del proceso. Estos resultados demostraron como la presencia de la luz solar, el peróxido de hidrógeno y el hierro en conjunto son efectivos para la desinfección. Por otra parte, la temperatura final obtenida en promedio de estos experimentos fue de 38 °C.

Para realizar una comparación de los reactores de vidrio, tanto botellas como EBR, se utilizó el modelo de Geeraerd para la desinfección bacteriana cuyos parámetros se muestran en la tabla 6 y sus tendencias en la figura 11.

Tabla 6. Parámetros del modelo de Geeraerd aplicado a la desinfección mediante foto-Fenton utilizando dos tipos de reactores de vidrio en dos afluentes.

Afluente	Villa Rica		Pance	
Reactor Solar	EBR	Botella Vidrio	EBR	Botella Vidrio
Kmax (L/kJ)	1,22 ± 0,23	2,31 ± 0,24	0,69 ± 0,28	0,98 ± 0,30
N(res)	2,31 ± 0,12	2,22 ± 0,12	2,65 ± 0,21	2,34 ± 0,15
R²	0,9859	0,9415	0,9636	0,9720

Los resultados experimentales encontrados en la fotocatálisis con reactores de vidrio de 500 mL en la muestra de agua con alcalinidad baja y media presentan una mayor velocidad de desinfección si se compara con el EBR. Se ha evidenciado que la cinética de la inactivación no depende de cambios en el volúmen entre 500 y 1500 mL³³; sin embargo al aumentar el volumen a 5 L de agua en el EBR, debe acrecentarse la rata de acumulación de energía por litro, que bajo las mismas condiciones de latitud es más lenta para este reactor que para las botellas. Además, cabe resaltar que la diferencia entre las temperaturas finales en ambos reactores es de 4 °C, mayor en las botellas de vidrio puestas sobre una superficie reflectante de zinc; este hecho evidenció el beneficio del uso de la involuta en el EBR, ya que permite un mayor aprovechamiento de la energía lumínica con relación a la energía térmica, lo cual favorece al proceso

fotocatalítico. En la muestra del afluente de Pance, las cinéticas de los reactores son muy similares, demostrando que el proceso a pH neutro no refleja un cambio en la eficiencia debido a cambios en la configuración del reactor o del volumen de agua a tratar.

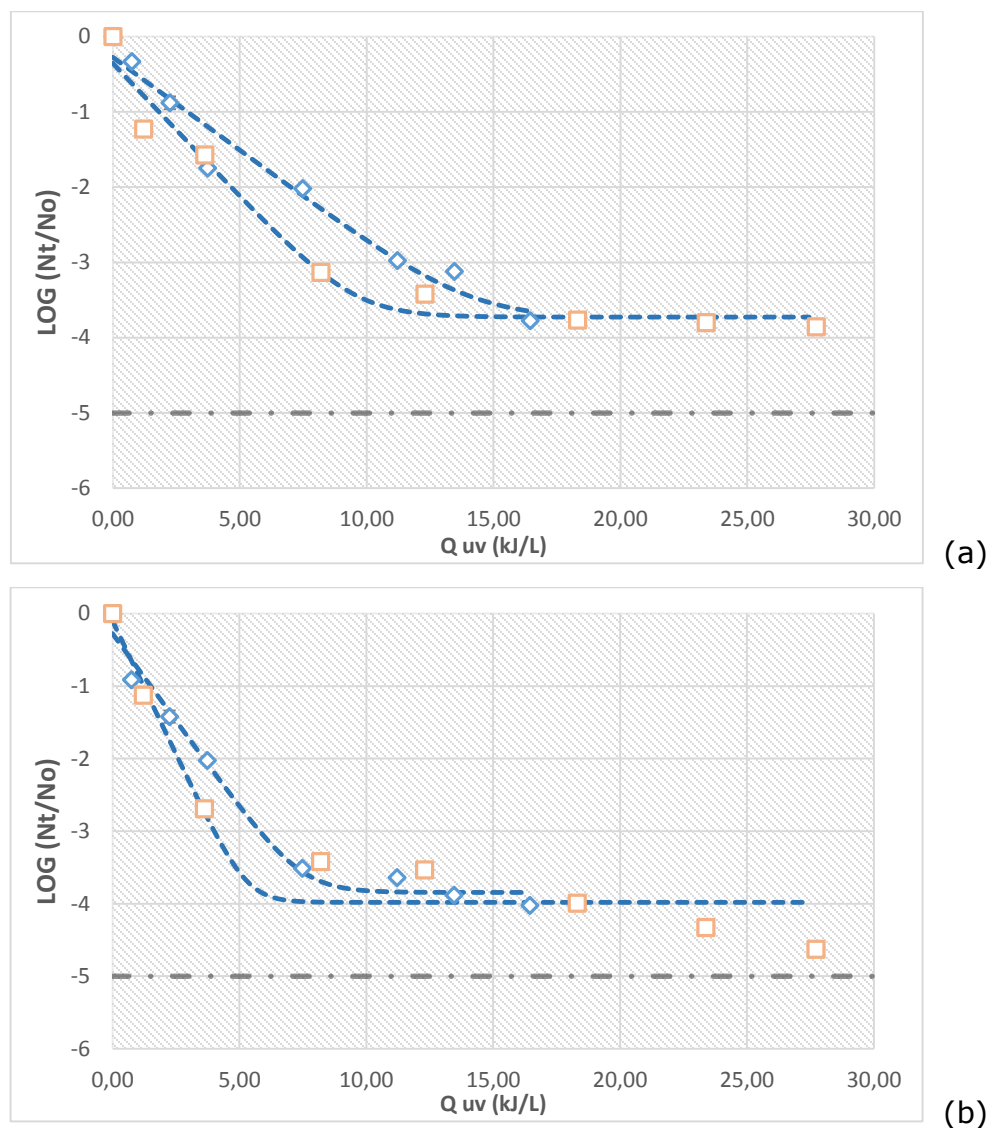


Figura 11. Comparación de dos reactores de vidrio durante la desinfección de agua utilizando 0,3 ppm de hierro y 10 ppm de peróxido de hidrógeno. Modelación Geeraerd (- - -). Botellas de Vidrio (□). EBR (◇). (a) afluente Pance. (b) afluente Villa Rica.

5.5. EVALUACIÓN DEL EFECTO DE MATRIZ EN EL PROCESO DE DESINFECCIÓN SOLAR MEDIANTE EL PROCESO FOTO-FENTON

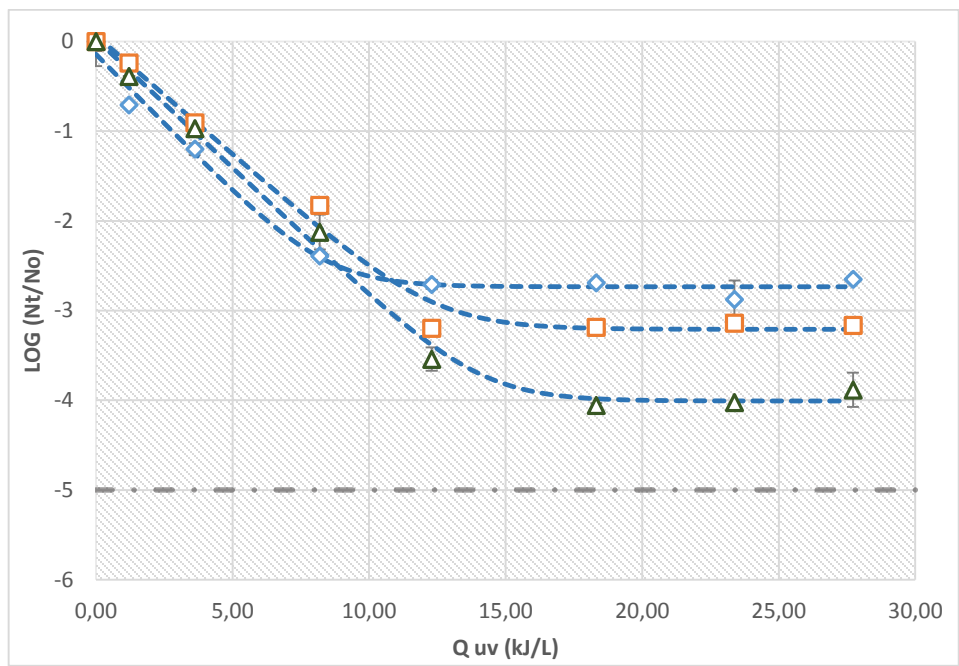
Con el fin de encontrar la incidencia de la matriz o robustez del método se realizaron y compararon los experimentos realizados en los tres reactores usando tres muestras de agua , provenientes de Villa Rica, Pance y Buitrera.

De igual forma, se calcularon los parámetros del modelo cinético de la desinfección según Geeraerd en cada una de las matrices evaluadas, consignados en la tabla 7.

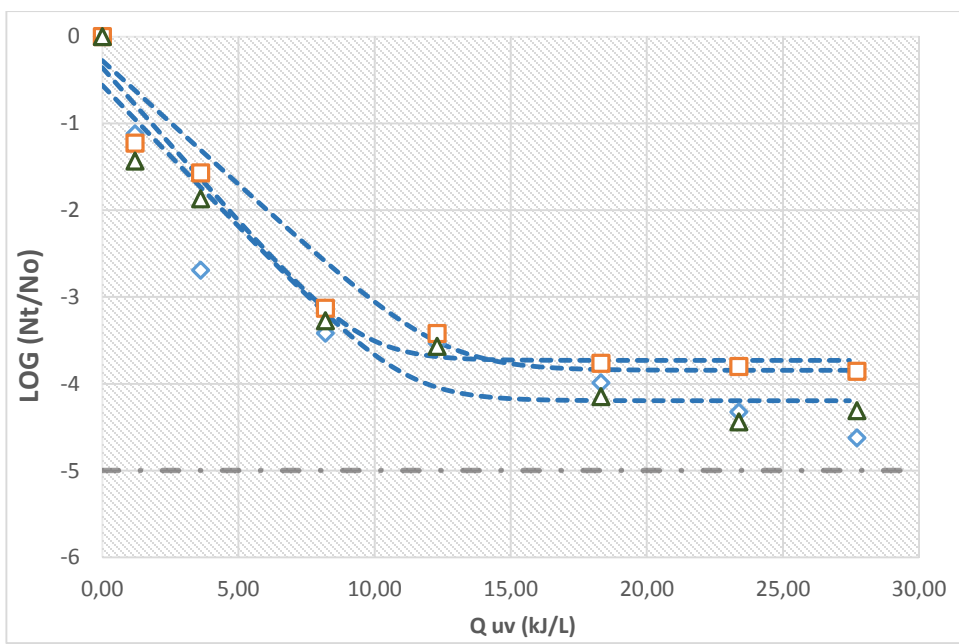
Tabla 7. Parámetros del modelo de Geeraerd aplicado a la *cinética de desinfección solar* obtenidas mediante foto-Fenton tres reactores variando la matriz de agua a tratar

Fuente	Parámetro	Reactor Solar		
		PET	VIDRIO	EBR
Villa Rica	Kmax (L/kJ)	0,67 ± 0,09	1,66 ± 0,28	1,16 ± 0,20
	Nres	2,49 ± 0,06	2,22 ± 0,12	2,31 ± 0,12
	R²	0,9181	0,9898	0,9859
Pance	Kmax (L/kJ)	0,60 ± 0,04	0,85 ± 0,22	0,69 ± 0,15
	Nres	2,68 ± 0,07	2,34 ± 0,15	2,65 ± 0,21
	R²	0,9720	0,9884	0,9636
Buitrera	Kmax (L/kJ)	0,68 ± 0,09	0,95 ± 0,31	1,05 ± 0,20
	Nres	2,49 ± 0,06	2,09 ± 0,17	1,81 ± 0,16
	R²	0,9520	0,9939	0,9869

Estos resultados muestran como la matriz no influye en la cinética de desinfección inicial cuando se realiza el proceso en los reactores PET. Por el contrario, en el caso de los reactores a base de vidrio los datos entre las constantes cinéticas dado el cambio de matriz parecen diferir. Sin embargo, al realizar una prueba F de varianzas, se evidencia con un 95% de confianza que no hay una diferencia significativa en las cinéticas de desinfección, deduciendo que el proceso es robusto al cambio de la matriz a tratar, específicamente en los tres afluentes estudiados. Por otro lado, se debe tener en cuenta que la cantidad de sólidos totales pueden interrumpir la transmisión de la radiación, afectando el aprovechamiento de la incidencia de rayos UV en los reactores de borosilicato, factor que pudo influir en las variaciones de la cinética de desinfección.



(a)



(b)

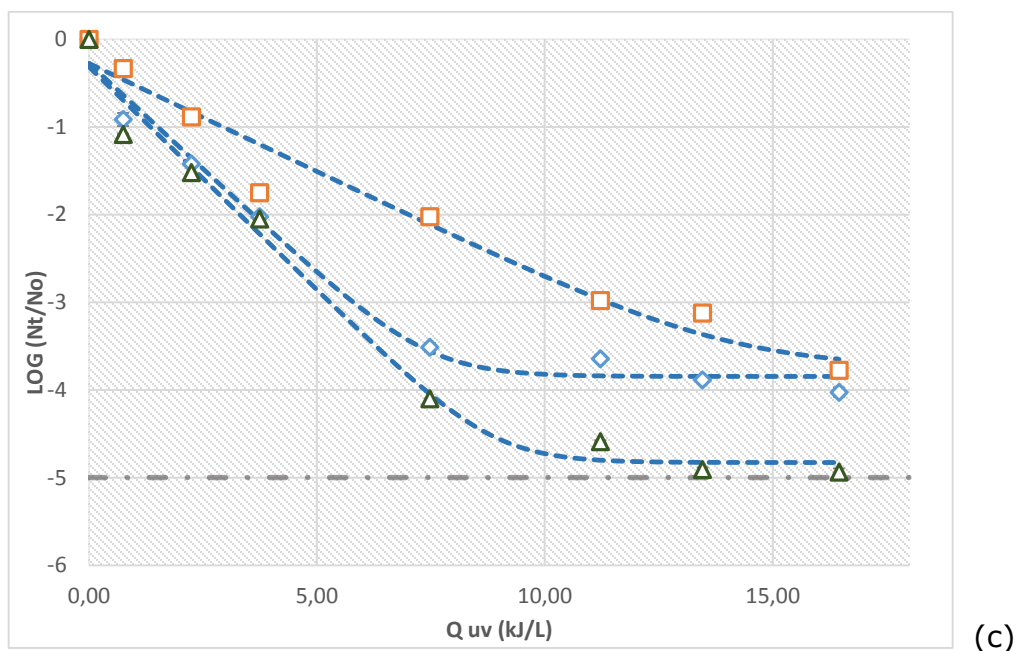


Figura 12. Fotocatálisis con 0,3 ppm de hierro como oxalato ferroso y 10 ppm de peróxido de hidrógeno para la desinfección en tres reactores solares. *Modelación Geeraerd* (- - -). Buitrera (Δ). Pance (□). Villarica (◇). (a) botellas PET. (b) botellas de vidrio. (c) EBR.

5.6. EFECTO DEL PROCESO FOTO-FENTON EN LA DESINFECCIÓN DE COLIFORMES TOTALES

La concentración de coliformes fecales y totales se considera un parámetro de salubridad tanto en aguas como en alimentos, dado a que este tipo de microorganismos ocasionan un sin número de enfermedades de tipo digestivo. Por lo tanto, se realizó una evaluación del efecto bactericida del proceso foto-Fenton en cada reactor indicando las concentraciones iniciales y finales después de alcanzar una energía acumulada de 27 kJ/L, tal como se muestra en la figura 13.

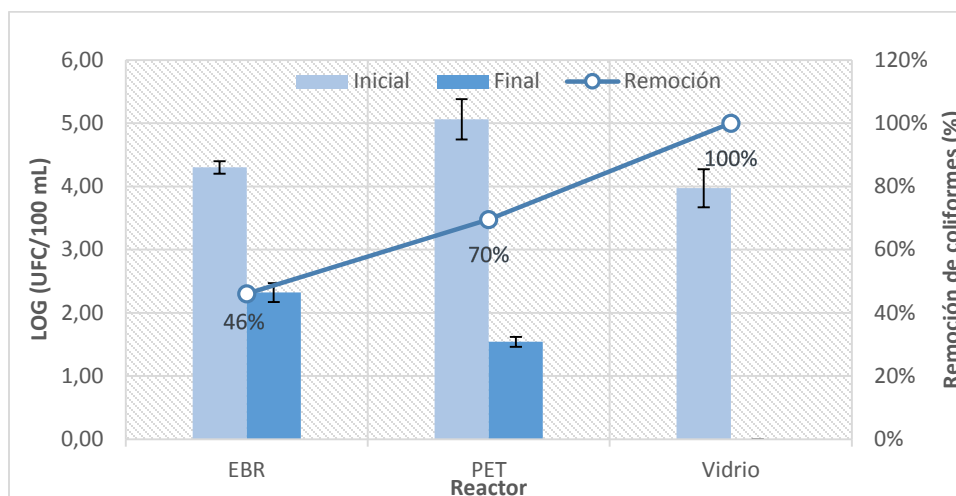


Figura 13. Remoción de coliformes totales con el proceso foto-Fenton a pH neutro utilizando 0,3 ppm de Fe como oxalato ferroso y 10 ppm de peróxido de hidrógeno en afluente Pance.

Se puede observar como el proceso es efectivo en la inactivación de coliformes, presentando una remoción del 46%, 70% y hasta 100% en los reactores EBR, PET y vidrio, respectivamente. Se puede denotar como el aumento del volumen de tratamiento, y por ende el requerimiento de una mayor energía acumulada por hora, lleva consigo una incidencia en la fotocatalisis para la desinfección. En contra parte, las botellas de 500 mL tienen una alta capacidad de remoción, especialmente las de material borosilicatado. Estos resultados pueden argumentar una sinergia entre la radiación UVA-B y la temperatura de desinfección, tal como ha sido reportado por Kehoe et al. (2001).³³ La figura 14 evidenció una temperatura promedio de 44 °C para los reactores de 500 mL de vidrio, 6 °C superior en comparación con los otros dos reactores.

De acuerdo a Wegelin et al. (1994), las bacterias entéricas son conocidas por ser resistentes a la luz solar comparado con otras bacterias como *Salmonella typhy*, *Shigela flexneri* y *Pseudomonas aeruginosa*.³⁴ Como trabajo posterior se puede realizar un estudio de las especies microbianas remanentes en el proceso de desinfección, realizando una comparación de la familia coliforme, respecto a la conformación estructural y química de la membrana lipídica, además de los procesos metabólicos específicos en términos de mecanismos de defensa.

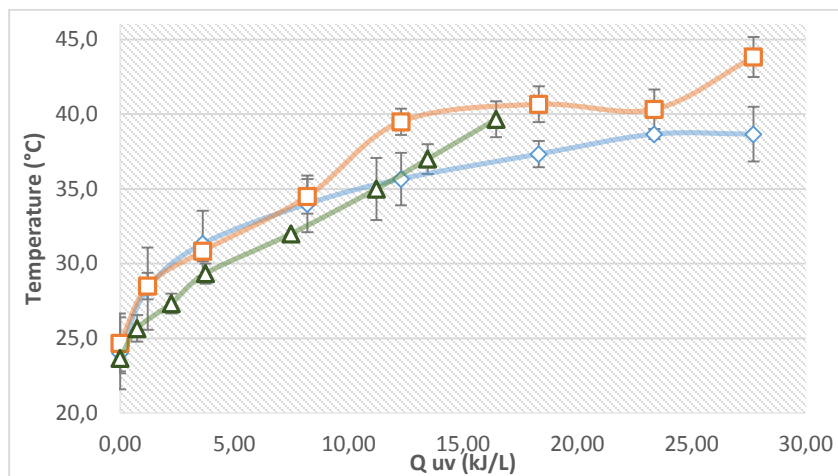


Figura 14. Evolución de la temperatura de desinfección en tres reactores solares utilizando agua proveniente del afluente Pance. EBR (Δ). Vidrio ($\square$). PET ($\diamond$)

5.7. EVALUACIÓN DE LA DESINFECCIÓN RESPECTO AL AUMENTO EN LA CONCENTRACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO EN EL PROCESO FOTO-FENTON

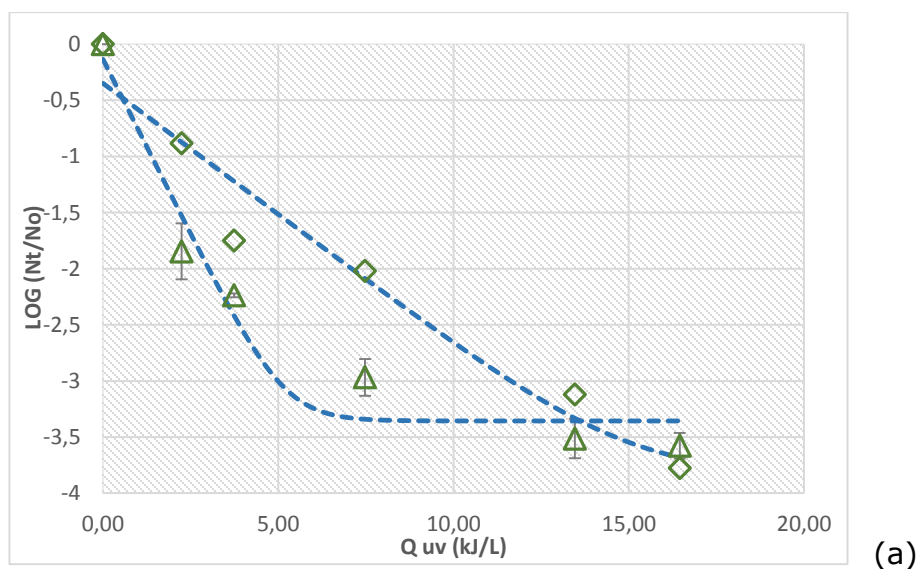
La figura 15 detalla el proceso de desinfección aumentando la concentración de peróxido de hidrógeno y comparándolo con los experimentos anteriores. Se espera que los agentes oxidantes, como el peróxido de hidrógeno, ampliamente usados en muchas aplicaciones medicinales, alimenticias e industriales al igual que en los esquemas ambientales, provoquen una menor tasa de reparación adaptativa por parte de las bacterias, logrando la desinfección completa. Su principal ventaja radica en su amplio espectro biocida dada la evidencia del daño causado al ADN, además de su descomposición en productos no tóxicos como agua y oxígeno.³⁵

De acuerdo a las cinéticas de desinfección observadas, cuyos valores de Kmax se muestran en la tabla 8, se evidencia que no hay un aumento o una disminución significativa en las cinéticas de desinfección utilizando ambas concentraciones de peróxido de hidrógeno en los reactores de baja capacidad. De acuerdo a la literatura cambios de concentración en órdenes de magnitud mM evidencian un cambio en la inactivación microbiana mediante dos modos de acción: Daños en el ADN o daños en otros sitios como la membrana.³⁵ Dado a que la investigación radica en el uso de bajas concentraciones de catalizador y

agente oxidante (un cambio de 10 ppm a 20 ppm de peróxido de hidrógeno cambia en $\sim 300 \mu\text{M}$), no se evaluó el efecto de mayores concentraciones de peróxido. No obstante, parece ser que el uso de un colector parabólico permite mejorar la cinética de inactivación bacteriana a concentraciones altas del oxidante, posiblemente al aprovechamiento de la radiación. De tal forma, dada la fotoreducción del hierro y un aumento de la especie oxidante, la formación de los ROS se ve favorecida.

Tabla 8. Parámetros del modelo de Geeraerd aplicado a la desinfección bacteriana usando 10 y 20 ppm de peróxido de hidrógeno.

Reactor Solar	EBR		Vidrio		PET	
Conc. H_2O_2 (ppm)	10	20	10	20	10	20
Kmax (L/kJ)	$0,69 \pm 0,28$	$1,56 \pm 0,30$	$0,98 \pm 0,30$	$0,86 \pm 0,15$	$0,60 \pm 0,06$	$0,73 \pm 0,13$
N(res)	$2,65 \pm 0,21$	$2,57 \pm 0,16$	$2,34 \pm 0,15$	$2,57 \pm 0,15$	$2,68 \pm 0,13$	$2,64 \pm 0,15$
R ²	0,9948	0,9599	0,9845	0,9747	0,9828	0,9869



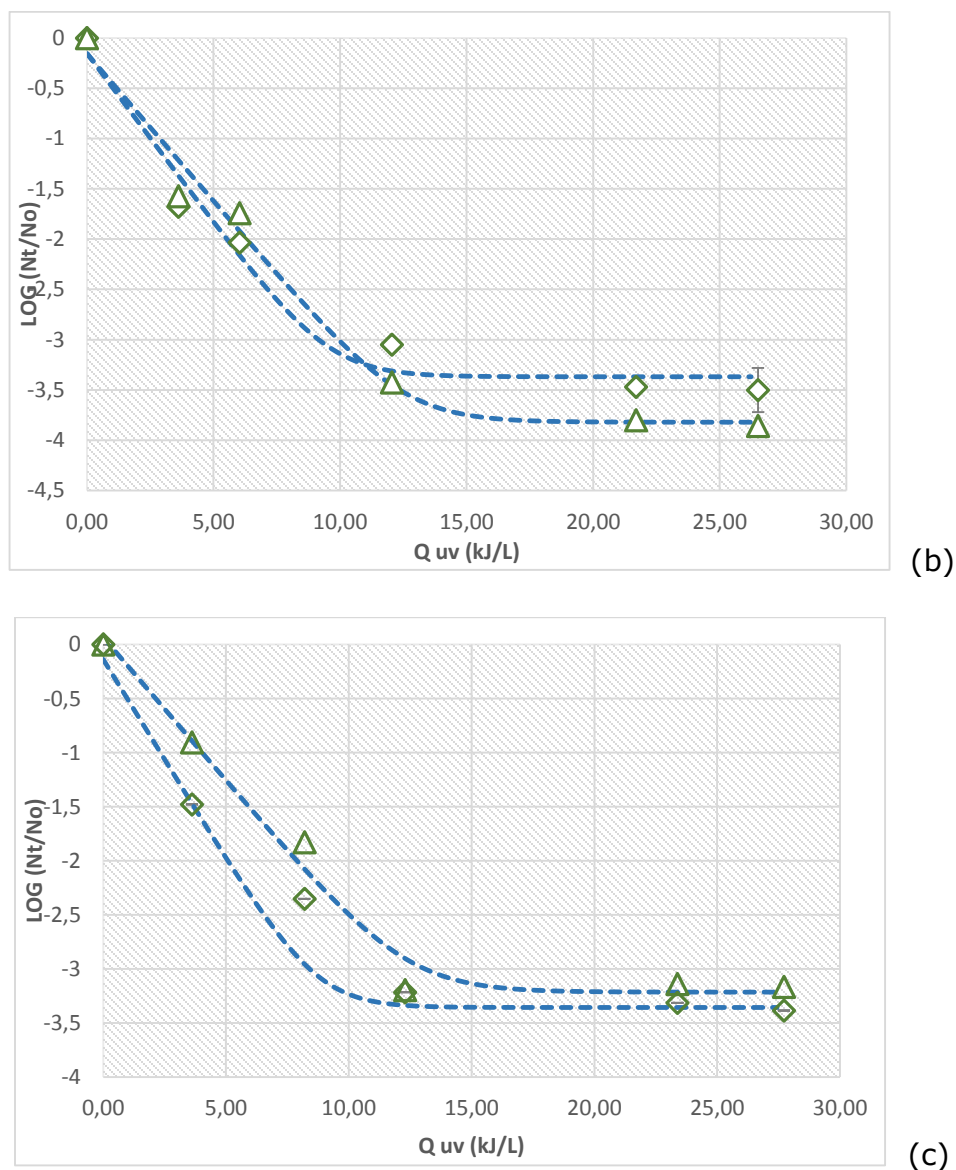


Figura 15. Fotocatálisis para la desinfección mediante foto-Fenton con 0,3 ppm de hierro como oxalato ferroso. Modelación Geeraerd (- - -). 20 ppm de H_2O_2 (Δ). 10 ppm de H_2O_2 ($\diamond$). (a) EBR (b) botellas de vidrio (c) botellas PET.

5.8. DISMINUCIÓN DE LA FORMACIÓN POTENCIAL DE TRIHALOMETANOS USANDO COMO TRATAMIENTO SECUNDARIO LA CLORACIÓN CONVENCIONAL

Se ha mencionado que la reacción foto-Fenton es eficaz en la degradación y mineralización de la carga orgánica encontrada en el agua. Así mismo, dada una disminución de la concentración de TOC se puede lograr una disminución de la formación potencial de THM's si se implementa como tratamiento secundario la cloración convencional con hipoclorito de sodio³⁶ para la desinfección completa después del proceso fotocatalítico.

Algunos autores han reportado que por cada mg/L de TOC se generan 100 µg/L de THM's totales. Sin embargo, esta relación depende de varios factores como la calidad del agua a tratar, siendo influenciado fuertemente por el pH.³⁷

Conociendo la eficiencia de las botellas de PET y borosilicato para la remoción bacteriana, se determinó la dosis de cloro necesaria para lograr la desinfección total en los reactores. Teniendo en cuenta que las concentraciones bacterianas iniciales en la matriz del Río Pance, fueron en promedio 10^6 de UFC/ 100 mL, se determinó mediante ensayos previos la concentración de Cl_2 y el tiempo de contacto necesarios para remover la población microbiana en su totalidad mediante el método convencional de cloración. Una concentración de 2,0 mg/L de Cl_2 y un tiempo de contacto de 2 h fueron los parámetros que permitieron obtener, además de la desinfección total, una concentración de cloro residual de 0,6 mg/L, de acuerdo a la normatividad para agua potable. Consecuentemente y utilizando la misma metodología, el agua previamente tratada mediante foto-Fenton fue expuesta a dosis de cloro diferentes y a dos tiempos de contacto, encontrando que una concentración de 0,8 mg/L y 2 h de tiempo promovieron la desinfección total. Teniendo en cuenta la importante disminución lograda en la dosis de cloro cuando el proceso se acopló a la desinfección fotocatalítica se esperaría igualmente una reducción en la formación potencial de trihalometanos. Sin embargo, de acuerdo a los resultados obtenidos no se detectaron THM's como cloroformo, bromoformo, dibromoclorometano y bromodiclorometano en las muestras cloradas, probablemente debido al poco tiempo de contacto que no permitió una oxidación completa de la materia orgánica para generar dichos compuestos y a las bajas concentraciones de TOC. Cabe mencionar que no se descarta la formación de otros organoclorados, ya que al determinar la

concentración de cloro combinado se detectó 0,4 mg Cl/L. Por lo tanto, se recomienda realizar un estudio de la posible formación de otras especies cloradas que pueden provocar un riesgo para la salud, como las cloraminas, formadas por las altas concentraciones de amonio en las aguas superficiales, o los ácidos haloacéticos, ya que de acuerdo a las investigaciones se ha demostrado que los ácidos carboxílicos son algunos de los subproductos de la degradación de la materia orgánica luego de terminada la reacción Fenton.^{38,39} Por otra parte, teniendo en cuenta los estudios previos realizados en la línea de investigación que evidenciaron el desprendimiento de ftalatos por parte de las botellas PET, los ensayos de cloración no fueron realizados en estos reactores ya que dicho efecto contribuiría a la formación de especies organocloradas. Esto puso de manifiesto que el uso de botellas de material plástico no es adecuado, situando al material borosilicatado como una mejor opción para el proceso SODIS mejorado. De acuerdo con lo anterior y teniendo en cuenta que el agua fototratada en botellas de bajo volumen está pensado para un consumo inmediato, sería importante evaluar la formación potencial de THM's para tiempos de contacto mayores a partir de la concentración de cloro residual, evidenciando las horas o días máximos de conservación del agua.

6. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

La desinfección solar comúnmente realizada con botellas PET es mejorada con la reacción foto-Fenton inclusive a pH neutro, permitiendo disminuir hasta 4 unidades logarítmicas la concentración bacteriana a menores energías acumuladas de 12 kJ/L, en comparación con el método SODIS que reduce hasta 3 unidades logarítmicas con energías acumuladas mayores a 25 kJ/L.

El uso de especies complejadas de hierro, tal como el oxalato ferroso, solubiliza el catalizador en el proceso foto-Fenton favoreciendo la fotocatálisis homogénea, dado a que el hierro férrico tiende a precipitar al pH de trabajo.

La concentración de iones en formas reducidas tales como amonio, nitritos, fosfitos y sulfitos encontradas en las matrices de agua redujo la eficiencia de desinfección debido a su carácter de *scavengers* del proceso catalítico ya que compiten por el radical hidroxilo.

Las botellas de material borosilicatado presentaron mejor eficiencia en la cinética de desinfección comparado con el material PET, debido probablemente a la sinergia de la reacción Fenton con la temperatura alcanzada, en promedio de 44 °C y la radiación UVA-B.

El uso de la involuta permitió aprovechar de manera efectiva la energía lumínica para el proceso fotocatalítico, como sucedió en el reactor EBR. Sin embargo, el aumento de volumen de agua a tratar conllevó a la disminución de la eficiencia respecto a las botellas de 500 mL expuestas sobre una superficie reflectante de zinc debido a la necesidad de lograr una mayor tasa de energía acumulada por hora por cada litro.

A pesar de que en las botellas de borosilicato de 500 mL de capacidad no se logró la desinfección total en estos reactores se inactivó totalmente la concentración de coliformes en el agua. Por lo tanto, es conveniente realizar un estudio bioquímico de las especies remanentes al final del proceso de desinfección con el fin de conocer sistemas de defensa o de resistencia.

La disminución inicial de la carga bacteriana del agua mediante el proceso foto-Fenton permite disminuir la dosis de cloro requerida para completar la desinfección, mejorando las propiedades organolépticas del agua tratada y disminuyendo los riesgos para la salud. Como perspectiva se recomienda realizar un estudio de las especies organocloradas que pueden producirse como DPB en las primeras horas de contacto del desinfectante. Además, realizar una disertación del tiempo máximo de almacenamiento en la que el cloro residual esté en contacto con el agua, cuantificando la FPTHM's.

7. BIBLIOGRAFIA

- (1) WHO. Lucha contra Las enfermedades transmitidas por el agua en Los hogares
http://www.who.int/household_water/advocacy/combating_disease_es.pdf (Revisado Oct 23, 2013).

- (2) Defensoria del Pueblo, C. *Diagnóstico de La Calidad Del Agua Para Consumo Humano 2010*; Bogotá, 2011; p. 255.
- (3) WHO/UNICEF. Joint Monitoring Programme for Water Supply and Sanitation. Water for Life: Making it Happen http://www.who.int/water_sanitation_health/monitoring/jmp2005/en/ (Revisado Oct 23, 2013).
- (4) Gonzalez Luque, R. *Química General Para Ciencias Ambientales*; 1st ed.; Universitat de Valencia: Valencia, 2011; p. 356.
- (5) Reed, R. H. The Inactivation of Microbes by Sunlight: Solar Disinfection as a Water Treatment Process. *Adv. Appl. Microbiol.* **2004**, 54, 333–365.
- (6) Spuhler, D.; Andrés Rengifo-Herrera, J.; Pulgarin, C. The Effect of Fe²⁺, Fe³⁺, H₂O₂ and the Photo-Fenton Reagent at Near Neutral pH on the Solar Disinfection (SODIS) at Low Temperatures of Water Containing Escherichia Coli K12. *Appl. Catal. B Environ.* **2010**, 96, 126–141.
- (7) Pignatello, J. J.; Oliveros, E.; MacKay, A. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2006**, 36, 1–84.
- (8) Remington, J. S. et al. *Infectious Diseases of the Fetus and Newborn Infant*; 7th ed.; Saunders Elsevier: Philadelphia, 2011; p. 1260.
- (9) WHO. Enterohaemorrhagic Escherichia Coli (EHEC) <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs125/es/> (Revisado Oct 23, 2013).
- (10) BEST. Método SODIS, de desinfección solar del agua, desarrollado en Dubendorf <http://habitat.aq.upm.es/dubai/02/bp041.html>. (Revisado Oct 23, 2013)
- (11) Oates, P. M.; Shanahan, P.; Polz, M. F. Solar Disinfection (SODIS): Simulation of Solar Radiation for Global Assessment and Application for Point-of-Use Water Treatment in Haiti. *Water Res.* **2003**, 37, 47–54.
- (12) McGuigan, K. G.; Conroy, R. M.; Mosler, H.-J.; Preez, M. du; Ubomba-Jaswa, E.; Fernandez-Ibañez, P. Solar Water Disinfection (SODIS): A Review from Bench-Top to Roof-Top. *J. Hazard. Mater.* **2012**, 235, 29–46.
- (13) Osorio Robles, F.; Torres Rojo, J. C.; Sánchez, M. *Tratamiento de Aguas Para Eliminación de Microorganismos y Agentes Contaminantes*; Santos, D. de, Ed.; 1st ed.; Madrid, 2011; p. 216.
- (14) Bauer, R.; Waldner, G.; Fallmann, H.; Hager, S.; Klare, M.; Krutzler, T.; Malato, S.; Maletzky, P. The Photo-Fenton Reaction and the TiO₂/UV

Process for Waste Water Treatment – Novel Developments. *Catal. Today* **1999**, 53, 131–144.

- (15) Faria, J. L.; Fernández-Ibañez, P.; Malato, S.; Ortega-Gómez, E.; Esteban García, B.; Ballesteros Martín, M. M.; Fernández Ibáñez, P.; Sánchez Pérez, J. A. Inactivation of *Enterococcus Faecalis* in Simulated Wastewater Treatment Plant Effluent by Solar Photo-Fenton at Initial Neutral pH. *Catal. Today* **2013**, 209, 195–200.
- (16) Mantzavinos, D.; Poullos, I.; Duprez, D.; Rincón, A.-G.; Pulgarin, C. Absence of *E. Coli* Regrowth after Fe³⁺ and TiO₂ Solar Photoassisted Disinfection of Water in CPC Solar Photoreactor. *Catal. Today* **2007**, 124, 204–214.
- (17) Fisher, M. B.; Iriarte, M.; Nelson, K. L. Solar Water Disinfection (SODIS) of *Escherichia Coli*, *Enterococcus* Spp., and MS2 Coliphage: Effects of Additives and Alternative Container Materials. *Water Res.* **2012**, 46, 1745–1754.
- (18) Bichai, F.; Polo-López, M. I.; Fernández Ibañez, P. Solar Disinfection of Wastewater to Reduce Contamination of Lettuce Crops by *Escherichia Coli* in Reclaimed Water Irrigation. *Water Res.* **2012**, 46, 6040–50.
- (19) O.A. McLoughlin, S.C. Kehoe, K.G. McGuigan, E.F. Duffy, F. Al Touati, W. Gern- jak, I. Oller, S. Malato, L. W. G. Solar Disinfection of Contaminated Water: a Comparison of Three Small-Scale Reactors. *Sol. Energy* **2004**, 77, 657–664.
- (20) Ubomba-Jaswa E, Navntoft C, Polo-López MI, Fernandez-Ibáñez P, M. K. Solar Disinfection of Drinking Water (SODIS): An Investigation of the Effect of UV-A Dose on Inactivation Efficiency. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2009**, 8, 587–95.
- (21) Ubomba-Jaswa, E.; Fernández-Ibáñez, P.; Navntoft, C.; Polo-López, M. I.; McGuigan, K. G. Investigating the Microbial Inactivation Efficiency of a 25 L Batch Solar Disinfection (SODIS) Reactor Enhanced with a Compound Parabolic Collector (CPC) for Household Use. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2010**, 85, 1028–1037.
- (22) Orozco Cañas, C. *Ordenamiento Territorial y Medio Ambiente*; Valle, U. del, Ed.; 1ra ed.; Cali, 2003; p. 532.
- (23) Alcaldía de Villa Rica. Sitio Web del municipio de Villa Rica <http://villarica-cauca.gov.co/index.shtml> (Revisado Nov 26, 2014).
- (24) De Laat, J.; Truong Le, G.; Legube, B. A Comparative Study of the Effects of Chloride, Sulfate and Nitrate Ions on the Rates of Decomposition of

H₂O₂ and Organic Compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂. *Chemosphere* **2004**, 55, 715–23.

- (25) Safarzadeh-Amiri, A.; Bolton, J. R.; Cater, S. R. Ferrioxalate-Mediated Solar Degradation of Organic Contaminants in Water. *Sol. Energy* **1996**, 56, 439–443.
- (26) Feng, W.; Nansheng, D. Photochemistry of Hydrolytic Iron (III) Species and Photoinduced Degradation of Organic Compounds. A Minireview. *Chemosphere* **2000**, 41, 1137–1147.
- (27) Bertrand, R. L. Lag Phase-Associated Iron Accumulation Is Likely a Microbial Counter-Strategy to Host Iron Sequestration: Role of the Ferric Uptake Regulator (fur). *J. Theor. Biol.* **2014**, 359, 72 –79.
- (28) Bellapadrona, G.; Ardini, M.; Ceci, P.; Stefanini, S.; Chiancone, E. Dps Proteins Prevent Fenton-Mediated Oxidative Damage by Trapping Hydroxyl Radicals Within the Protein Shell. *Free Radic. Biol. Med.* **2010**, 48, 292–7.
- (29) Kochany, J.; Lipczynska-Kochany, E. Application of the EPR Spin-Trapping Technique for the Investigation of the Reactions of Carbonate, Bicarbonate, and Phosphate Anions with Hydroxyl Radicals Generated by the Photolysis of H₂O₂. *Chemosphere* **1992**, 25, 1769–1782.
- (30) Nalwanga, R.; Quilty, B.; Muyanja, C.; Fernandez-Ibañez, P.; McGuigan, K. G. Evaluation of Solar Disinfection of E. Coli Under Sub-Saharan Field Conditions Using a 25L Borosilicate Glass Batch Reactor Fitted with a Compound Parabolic Collector. *Sol. Energy* **2014**, 100, 195–202.
- (31) Albert, I.; Mafart, P. A Modified Weibull Model for Bacterial Inactivation. *Int. J. Food Microbiol.* **2005**, 100, 197–211.
- (32) Geeraerd, a H.; Valdramidis, V. P.; Van Impe, J. F. GInaFit, a Freeware Tool to Assess Non-Log-Linear Microbial Survivor Curves. *Int. J. Food Microbiol.* **2005**, 102, 95–105.
- (33) Kehoe, S. C.; Joyce, T. M.; Ibrahim, P.; Gillespie, J. B.; Shahar, R. A.; Mcguigan, K. G. EFFECT OF AGITATION , TURBIDITY , ALUMINIUM FOIL REFLECTORS AND CONTAINER VOLUME ON THE INACTIVATION EFFICIENCY OF BATCH-PROCESS SOLAR. **2001**, 35, 1061–1065.
- (34) Wegeling, M.; Canonica, S.; Mechsner, K.; Fleishmann, T.; Pesaro, F.; Metzler, A. Solar Water Disinfection: Scope of the Process and Analysis of Radiation Experiments. *J Water SRT - Aqua* **1994**, 43, 154 – 169.
- (35) Linley, E.; Denyer, S. P.; McDonnell, G.; Simons, C.; Maillard, J.-Y. Use of Hydrogen Peroxide as a Biocide: New Consideration of Its Mechanisms of Biocidal Action. *J. Antimicrob. Chemother.* **2012**, 67, 1589–96.

- (36) Moncayo-Lasso, A.; Rincon, A.-G.; Pulgarin, C.; Benitez, N. Significant Decrease of THMs Generated During Chlorination of River Water by Previous Photo-Fenton Treatment at Near Neutral pH. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2012**, *229*, 46–52.
- (37) Adin, A.; Katzhendler, J.; Alkaslassy, D.; Rav-Acha, C. Trihalomethane Formation in Chlorinated Drinking Water: A Kinetic Model. *Water Res.* **1991**, *25*, 797–805.
- (38) Florenza, X.; Solano, A. M. S.; Centellas, F.; Martínez-Huitle, C. A.; Brillas, E.; Garcia-Segura, S. Degradation of the Azo Dye Acid Red 1 by Anodic Oxidation and Indirect Electrochemical Processes Based on Fenton's Reaction Chemistry. Relationship Between Decolorization, Mineralization and Products. *Electrochim. Acta* **2014**, *142*, 276–288.
- (39) Lin, Z.-R.; Ma, X.-H.; Zhao, L.; Dong, Y.-H. Kinetics and Products of PCB28 Degradation through a Goethite-Catalyzed Fenton-Like Reaction. *Chemosphere* **2014**, *101*, 15–20.