

**EVALUACIÓN DE REACTORES FOTOCATALITICOS PARA LA OBTENCIÓN
DE AGUA TRATADA MEDIANTE LA TECNOLOGÍA SODIS MEJORADA CON
EL PROCESO FOTO-FENTON**

KAREN LIZETH HERRERA LÓPEZ



**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI
2016**

**EVALUACIÓN DE REACTORES FOTOCATALITICOS PARA LA OBTENCIÓN
DE AGUA TRATADA MEDIANTE LA TECNOLOGÍA SODIS MEJORADA CON
EL PROCESO FOTO-FENTON**

KAREN LIZETH HERRERA LOPEZ

Trabajo de tesis para optar al título de Magister en Ciencias Químicas

Director

Luis Norberto Benítez Vásquez., Dr. Sc.

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI**

2016

A Dios por ser la luz que alumbra mi camino.
A Geovanni Herrera, mi angelito que nunca se fue y siempre vivirá en mi corazón.
A mis padres y familia por su continuo apoyo.

AGRADECIMIENTOS

A Dios porque ha sido mi motor y mi fuente de vida, El que no se equivoca, no juzga y siempre me acompaña.

A mamá y papá porque cuando estuve a punto de desistir fueron el apoyo incondicional para hacer este sueño realidad. A ustedes les debo todo lo que soy y he logrado. LOS AMO DEMASIADO

A mis hermanos porque han sido fuente de inspiración y apoyo continuo para no desfallecer.

A mi gorda bella y Valerie porque en medio de nuestra soledad siempre han sacado una sonrisa aun cuando el corazón se encontraba destrozado.

A Daniela, Valerie y Salome por esas inmensas muestras de amor, entre abrazos, besos y caricias me sacaban sonrisas después de esas largas jornadas de trabajo en el laboratorio.

A toda mi familia que siempre me han acompañado y apoyado en todas las decisiones que he tomado.

A Johnatan Alberto Gutiérrez porque llegó a mi vida a enseñarme a soñar y a volar y se convirtió en mi apoyo incondicional.

A la familia Gutiérrez Rosero porque se han convertido en mi segunda familia, por esas grandes sonrisas que siempre me roban.

A mis grandes amigas Sandra Potosí y Loren Nieto por esas locuras y largas conversaciones que nos unieron a pesar de la gran distancia que hoy nos separa.

A mi líder espiritual Alejandra Tobón porque llegó en el momento perfecto para enseñarme lo hermoso que Dios tiene para mí.

A mi amiga Angélica Varon porque se ganó mi respeto, cariño y admiración en nuestra amistad y profesión, además de sus grandes aportes en el desarrollo de este proyecto investigativo.

A mi compañera de carrera y amiga, Annie Argüello por su apoyo incondicional.

A Diego Fernando Morales por hacer del trabajo en el laboratorio algo tan placentero y enriquecedor, entre risas, bromas y muchas discusiones profundas a nivel investigativo.

Al profesor Norberto Benítez por la aceptación en su grupo de investigación, por sus grandes aportes que me enriquecieron a nivel profesional y personal.

A los jurados de este trabajo de Investigación por aceptar evaluar mi proyecto y por sus grandes aportes en la mejora y perfeccionamiento del mismo.

A mi amigo Fabián Navarro por sus invitaciones a tomar café, nuestras discusiones científicas y su compañía en la lucha por nuestros derechos.

A esas hermosas personas que este tiempo de Maestría la vida me permitió conocer y han enriquecido mi vida personal, para ti, gracias Diana Lizcano.

A mis compañeros de laboratorio por su colaboración para poder culminar esta etapa de mi vida, a José Daniel Velásquez, Mónica Díaz, Alejandro Goyes, Adrián Campo.

A Mario Vidrios, Jimmy, José, Ruby por sus grandes ayudas en las experimentaciones y en la reserva de equipos.

A los profesores de la universidad del Valle, Junior Sandoval, William Lizcano, Jaime Restrepo y todos los que hicieron parte de este proceso de crecimiento profesional y personal. Gracias.

A todas las demás personas que Dios puso en mi camino para mostrar lo bonito y maravillosa que es mi vida. Porque gracias a todos ustedes hoy este sueño se hace realidad. Porque aprendí que con sacrificio y esfuerzo nada es en vano.

GRACIAS

CONTENIDO

RESUMEN.....	12
1. INTRODUCCIÓN	13
2. MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES.....	16
2.1 TRATAMIENTO DEL AGUA EN COLOMBIA	16
2.2 DESINFECCIÓN SOLAR DE AGUA (SODIS).....	17
2.3 TECNOLOGÍAS O PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN (TAOs, PAOs)	18
2.4 PROCESO FOTO FENTON.....	20
2.5 APLICACIÓN DEL PROCESO FOTO FENTON EN LA DESINFECCIÓN DE AGUAS	21
2.6 REACTORES FOTOCATALÍTICOS	22
2.7 COLECTORES CILINDRO-PARABÓLICO COMPUESTOS (CPC)	23
2.8 BACTERIAS.....	25
2.8.1 <i>ESCHERICHIA COLI</i>	26
3. JUSTIFICACIÓN Y PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	27
4. OBJETIVOS.....	29
4.1 OBJETIVO GENERAL	29
4.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS	29
5. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	30
5.1 REACTIVOS	30
5.2 MÉTODOS ANALÍTICOS	31
5.3 MÉTODOS MICROBIOLÓGICOS	32
5.4 PROCEDIMIENTOS FOTOCATALÍTICOS	33
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	35

6.1 DEGRADACIÓN DE RESORCINOL POR EL PROCESO FOTO-FENTON: EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE Fe^{2+} y H_2O_2 EN BOTELLAS DE VIDRIO Y TEREFTALATO DE POLIETILENO (PET).....	35
6.1.1 MINERALIZACIÓN DE RESORCINOL POR EL PROCESO FOTO-FENTON: EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE Fe^{2+} y H_2O_2 EN BOTELLAS DE VIDRIO Y TEREFTALATO DE POLIETILENO (PET).....	40
6.2 DESINFECCIÓN DE ESCHERICHIA COLI POR EL PROCESO FOTO-FENTON: EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE Fe^{2+} EN BOTELLAS DE VIDRIO Y TEREFTALATO DE POLIETILENO (PET).....	41
6.2.1 ENSAYOS DE CONTROL PARA LA DESINFECCIÓN DE <i>ESCHERICHIA COLI</i>: EFECTO DE LA LUZ, LUZ-H_2O_2, LUZ-FE EN BOTELLAS DE VIDRIO Y BOROSILICATO	44
6.3 DESINFECCIÓN DE ESCHERICHIA COLI Y DEGRADACIÓN DE RESORCINOL POR EL PROCESO FOTO-FENTON: EFECTO DE LA PRESENCIA DE MATERIA ORÁNICA EN LA DESINFECCIÓN BACTERIANA.....	46
6.4 DEGRADACIÓN DE RESORCINOL E INACTIVACIÓN BACTERIANA POR EL PROCESO FOTO-FENTON: EFECTO DE LA CONFIGURACIÓN DEL REACTOR FOTOCATALÍTICO (MINICPC)	51
6.5 EVALUACIÓN DE LA DESINFECCIÓN MICROBIANA EMPLEADO UNA FUENTE REAL DE AGUA EN BOTELLAS DE BOROSILICATO Y REACTOR CPC.	54
7. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	57
8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	59

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reflexión de la radiación solar a diferentes ángulos de incidencia en un CPC...	24
Figura 2. Esquema de los reactores empleados en los ensayos fotocatalíticos (a) MINICPC, y (b) .botellas de PET y borosilicato.	31
Figura 3: Degradación de resorcinol por el proceso foto-Fenton a pH 6.0 en botellas de borosilicato (a) y PET (b) usando una concentración de resorcinol de 7.0 mg.L ⁻¹ y concentraciones de Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ de 0.3/10 mg.L ⁻¹ (◆) 0.7/10 mg.L ⁻¹ (●) y 0.7/20 mg.L ⁻¹ (■) respectivamente. Todos los experimentos fueron realizados con un simulador de radiación solar de 500 W.m ⁻² y cada grafica es el resultado del promedio de dos experimentos.	35
Figura 4. Degradación de resorcinol a pH 6.0 en reactores de borosilicato (a) y PET (b) por luz (◆), luz-hierro (*), luz-peróxido (▲), Fenton (●) y foto-Fenton (■) usando Fe ²⁺ = 0.7 mg.L ⁻¹ y H ₂ O ₂ = 20 mg.L ⁻¹ . Todos los experimentos fueron realizados con un simulador de radiación solar de 500 W.m ⁻² y cada grafica es el resultado del promedio de dos experimentos.	37
Figura 5. Mineralización del Resorcinol por el proceso foto-Fenton a pH 6.0 en reactores de Borosilicato (■) y PET (■) usando 7.0 ppm de resorcinol y concentraciones de Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ de 0.3/10, 0.7/10 and 0.7/20 mg.L ⁻¹ . La concentración inicial de COT fue de 4.0 mg.L ⁻¹	40
.....	42
Figura 6. Desinfección bacteriana de <i>E. coli</i> durante el proceso fotocatalítico en reactores de borosilicato (a) y PET (b) usando concentraciones de Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ de 0.3/10 mg.L ⁻¹ (◆) 0.7/10 mg.L ⁻¹ (●) 0.3/20 mg.L ⁻¹ (■) and 0.7/20 mg.L ⁻¹ (▲). Todos los experimentos fueron realizados con un simulador de radiación solar de 500 W.m ⁻² y cada grafica es el resultado del promedio de dos experimentos.	42
Figura 7. Espectro de absorción UV/vis de PET (—) y borosilicato (—).	44
Figura 8. Controles de inactivación de <i>E. coli</i> a pH 6.0 in reactores de Borosilicato (a) y PET (b) por luz (◆), luz-peróxido (▲), Fenton (●) y foto-Fenton (■) usando Fe ²⁺ = 0.3 mg.L ⁻¹ y H ₂ O ₂ = 20 mg.L ⁻¹ . Todos los experimentos fueron realizados con un simulador de	

radiación solar de 500 W.m^{-2} y cada grafica es el resultado del promedio de dos experimentos. 45

Figura 9: Degradación de resorcinol (◆) e inactivación de *E. coli* (■) individual (—) y simultáneamente(- - -) en botellas de borosilicato (a) y PET (b) empleando el proceso foto-Fenton a pH 6.0 usando Fe^{2+} 0.3 mg.L^{-1} , H_2O_2 10 mg.L^{-1} y Resorcinol 7.0 mg.L^{-1} . Todos los experimentos fueron realizados con un simulador de radiación solar de 500 W.m^{-2} y cada gráfica es el resultado del promedio de dos experimentos. 47

Figura 10. Evolución del consumo de H_2O_2 en el proceso foto-Fenton a pH 6.0 en reactores de Borosilicato (■) y PET (■) usando 7.0 ppm de resorcinol, concentración bacteriana de 9 UFC/100 mL y concentraciones de $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ de 0.3/10. Todos los experimentos fueron realizados con un simulador de radiación solar de 500 W.m^{-2} y cada grafica es el resultado del promedio de dos experimentos..... 49

Figura 11. Mecanismos de degradación termo-oxidativa por las unidades del dietilenglicol. Figura tomada de Romao, *et al.*, 2009 50

Figura 12: Degradación de resorcinol (◆) e inactivación de *E. coli* (■) individual (—) y simultáneamente (- - -) en reactores MINICPC empleando el proceso foto-Fenton a pH 6.0 usando Fe^{2+} 0.3 mg.L^{-1} , H_2O_2 10 mg.L^{-1} y Resorcinol 7.0 mg.L^{-1} . Todos los experimentos fueron realizados con un simulador de radiación solar de 500 W.m^{-2} y cada gráfica es el resultado del promedio de dos experimentos. 51

Figura 13. Controles de inactivación de *E. coli* a pH 6.0 in reactores de miniCPC (por luz (◆), luz-peróxido (▲), Fenton (●) y foto-Fenton (■) usando $\text{Fe}^{2+} = 0.3 \text{ mg.L}^{-1}$ y $\text{H}_2\text{O}_2 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$. Todos los experimentos fueron realizados con un simulador de radiación solar de 500 W.m^{-2} y cada grafica es el resultado del promedio de dos experimentos. 53

Figura 14. Inactivación de *E. coli* en agua del rio pance empleando botellas de borosilicato (a) y reactores CPC (b) usando el hierro presente en las aguas y una concentración de $\text{H}_2\text{O}_2 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$. Todos los experimentos fueron realizados con radiación solar y cada grafica es el resultado del promedio de dos experimentos..... 55

ABREVIATURAS

•OH	Radical hidroxilo
ADN	Ácido Desoxi-ribonucleico
COT	Carbono Orgánico Total
CPC	Colector Parabólico compuesto
<i>E.coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
HPLC	High performance liquid chromatography
MINICPC	Mini Colector Parabólico compuesto
MON	Materia Orgánica Natural
PAOS	Procesos Avanzados de Oxidación
PET	Polietilen tereftalate (Tereftalato de polietileno)
R	Resorcinol
ROS	Especies reactivas de oxígeno
SOD	Superóxido dismutasa
SODIS	Solar Disinfection Water
T	Transmitancia
TAOS	Tecnologías avanzadas de Oxidación
TOC	Carbono orgánico total
UFC	Unidades formadoras de Colonias
UV	Ultravioleta
UV-A	Ultravioleta cercano
UV-C	Ultravioleta lejano
WHO	World Health Organization

RESUMEN

La falta de infraestructura y condiciones adecuadas para el saneamiento de agua, especialmente en zonas rurales y marginales de Colombia ha conllevado a un aumento progresivo en el desarrollo de enfermedades diarreicas, debido a la contaminación microbiana de las fuentes de abastecimiento. La técnica de desinfección solar (SODIS) es una solución simple, de bajo costo y ambientalmente sostenible para el tratamiento de agua para consumo humano a nivel doméstico, en lugares en los que la población consume agua cruda y microbiológicamente contaminada, sin embargo, esta técnica requiere tiempos prolongados de exposición a la radiación solar para alcanzar la desinfección total, lo cual no es posible en algunas regiones donde la intensidad de la radiación no es constante. Por su parte, el tratamiento foto-Fenton se ha convertido en una de las herramientas fotocatalíticas más promisorias para la degradación de la materia orgánica natural (MON) y el cumplimiento de las regulaciones y normas emitidas por los organismos de sanidad.

Por lo tanto, la utilización de ambas tecnologías podría convertirse en una alternativa interesante, que permite en principio disminuir los tiempos de exposición de las aguas a tratar, logrando la desinfección microbiológica y degradación de materia orgánica simultáneamente.

El presente trabajo evaluó y comparó distintos reactores fotocatalíticos con diferentes materiales (vidrio y tereftalato de polietileno (PET)) y configuraciones (botellas y sistema mini-CPC) utilizando la técnica SODIS complementada con el proceso foto-Fenton para la degradación de resorcinol y la desinfección de *Escherichia coli*, a escala de laboratorio en agua desionizada; empleando concentraciones bajas de hierro y peróxido a un pH inicial cercano a la neutralidad. Los resultados obtenidos indican que la utilización de esta tecnología podría convertirse en una metodología complementaria a las tecnologías de potabilización del agua ya que permite la remoción de contaminantes con altos porcentajes de degradación, así mismo se determinó que las botellas de borosilicato son los reactores que presentan mejor inactivación y degradación simultánea de *E. coli* y resorcinol, respectivamente.

PALABRAS CLAVE: Reactores fotocatalíticos, proceso foto-Fenton, Fotocatálisis, SODIS, PET, borosilicato, miniCPC, Mineralización y degradación del resorcinol, inactivación de *Escherichia coli*.

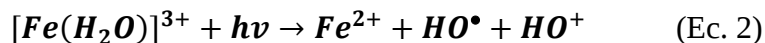
1. INTRODUCCIÓN

Los principales problemas que enfrenta la población mundial, corresponde a la escasez de agua y la disminución de agua segura para consumo humano, incrementando el riesgo de padecer enfermedades como la diarrea, el cólera, fiebre tifoidea, hepatitis A y otras enfermedades diarreicas. De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (WHO, 2012) 748 millones de personas aún carecen de fuentes mejoradas de agua potable, con un porcentaje superior al 90% que viven en zonas rurales en un total de 58 países de todos los continentes reportando un acumulado de 589854 casos de cólera representando un incremento del 85% respecto al reporte de 2010. Si las tendencias actuales continúan, 547 millones de personas no tendrían un mejor abastecimiento de agua potable en 2015 (WHO 2014). Por estas razones es necesario generar tecnologías de tratamiento de agua potable innovadoras, que requieran poca o ninguna energía, utilizar materiales y recursos disponibles localmente y bajos costos de mantenimiento para garantizar su sostenibilidad.

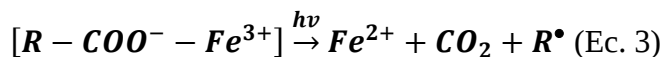
SODIS ha constituido una solución económica y viable para el mejoramiento de la calidad del agua desde el punto de vista microbiológico, especialmente para zonas rurales con una alta disponibilidad de luz solar. El agua contaminada microbiológicamente es introducida en botellas plásticas (o botellas de borosilicato) y expuesta por 6 horas a una intensidad solar de aproximadamente 550 W/m^2 (Wegelin *et al.* 1994). Durante la exposición, la radiación solar (Luz UV-A y elevada temperatura) destruye bacterias patógenas y virus, debido a la activación de fotosensibilizadores endógenos o exógenos que reaccionan con el oxígeno circundante, generando especies reactivas de oxígeno los cuales provocan un daño oxidativo en las proteínas, lípidos y ácidos nucleicos (Spuhler *et al.* 2010).

Sin embargo, una de las desventajas que presenta esta técnica es su largo tiempo de tratamiento (6 h a dos días), la dependencia de la luz solar, el volumen de agua tratada y la baja eficiencia para el caso de aguas turbias, disminuyendo con esto la aceptación por la población (Mäusezahl *et al.*, 2009).

La inactivación de microorganismos usando luz UV puede ser incrementada empleando los procesos avanzados de oxidación. Entre estos, se encuentra el proceso foto-Fenton el cual puede ser usado para tratar eficientemente agua contaminada con sustancias químicas (Trovó *et al.*, 2009; Malato *et al.*, 2009) o microorganismos patógenos (García-Fernández *et al.*, 2012; Nieto-Juárez *et al.*, 2010). Durante este proceso, el ion ferroso (Fe^{2+}) y el peróxido de hidrogeno (H_2O_2) se combinan para generar radicales hidroxilo (Ec. (1)), los cuales son especies no selectivas y altamente oxidantes y cuya velocidad de formación es incrementada por la foto-actividad producida por irradiación solar (Ec. (2)) (Yanyu Wu *et al.* 2010, Bauer R *et al.* 1991).



La efectividad de este proceso disminuye a pH cercanos al neutro debido a la baja solubilidad de las sales de hierro, los complejos foto-activos con el ion férrico (FeOH^{2+}) predominan a pH bajo (pH 2.8) constituyendo la principal desventaja de esta técnica. Sin embargo, los complejos de Fe^{3+} -orgánicos, que absorben luz en el espectro solar y son estables a pH cercanos al neutro, permiten eludir la dependencia del pH del sistema foto-Fenton tradicional. Estos complejos fuertes y fotoactivos con Fe^{3+} se forman por grupos carboxilato o policarboxilatos (por ejemplo, oxalato, malonato, y citrato), los grupos funcionales más comunes de la materia orgánica disuelta (Ec. (3)) (Spuhler *et al.* 2010).



Spuhler *et al.* 2010, reportaron que el resorcinol como modelo de materia orgánica natural presente en el agua mejora la solubilidad del hierro durante el proceso foto-Fenton. El resorcinol y sus intermediarios de reacción forman complejos foto-activos con el hierro a un pH cercano al neutro. Así mismo, en la literatura ya se han reportado estudios de foto-inactivación bacteriana empleando el proceso foto-Fenton a un pH cercano al neutro, bajas temperaturas y concentraciones de reactivos en el rango milimolar. (Rincón *et al.* 2006; Rincón *et al.* 2007).

En esta investigación, se evaluó la desinfección microbiana de la cepa bacteriana *E. coli*, empleado como organismo indicador de contaminación fecal y la degradación de resorcinol, utilizado como modelo de materia orgánica natural, así como el efecto de su presencia en la disminución de la carga bacteriana, utilizando para ello dos tipos de reactores de diferente material (Tereftalato de polietileno y borosilicato). Con este propósito, la inactivación y degradación, fue investigada a escala de laboratorio, en agua desionizada mediante el proceso foto-Fenton a un pH cercano al neutro con dos concentraciones iniciales de H_2O_2 y Fe^{2+} . La concentración inicial de resorcinol en todos los ensayos fue de 7 mg.L^{-1} .

2. MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES

2.1 TRATAMIENTO DEL AGUA EN COLOMBIA

En Colombia, la calidad del agua para consumo humano es deficiente y se relaciona principalmente con la presencia de gérmenes patógenos, sin descartar los contaminantes de origen fisicoquímico. Este problema se centra en los municipios menores, zonas rurales, veredas y corregimientos en donde se carece de la infraestructura y de los requerimientos mínimos para garantizar el suministro de agua con la frecuencia y calidad establecidas en la resolución 2115 del 22 de junio de 2007 del Ministerio de la protección social, Ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo territorial. En esta resolución se señalan características, instrumentos básicos y frecuencias del sistema de control y vigilancia en la calidad del agua para consumo humano.

Los procesos y tecnologías que se disponen en la actualidad para el tratamiento de contaminantes en agua son muy diversos. Las técnicas de tratamiento de residuos en agua que se usan con más frecuencia se clasifican en tratamiento primario, secundario y terciario (Comninellis, *et al.* 2008). A nivel nacional y en zonas rurales, se suele utilizar únicamente los tratamientos primarios y secundarios que consisten en procesos físicos y biológicos, con los que se logra reducir en gran medida la contaminación de los efluentes, pero con los cuales generalmente no se cumple la normatividad vigente, haciendo necesario una etapa de desinfección como la cloración, incrementando el riesgo de generación de compuestos cancerígenos, debido a la presencia de altas concentraciones de materia orgánica.

La comunidad científica ha reportado la desinfección solar de agua contenida en botellas de PET (tereftalato de polietileno) por el método SODIS, (Duffy, *et al.* 2004; Spuhler *et al.* 2010; Sattler, *et al.*, 2000) como una solución económica y viable para el mejoramiento de la calidad del agua desde el punto de vista microbiológico; gracias al efecto combinado de la temperatura y la radiación.

2.2 DESINFECCIÓN SOLAR DE AGUA (SODIS)

El método SODIS de desinfección del agua mediante energía solar, es un sencillo proceso de tratamiento que permite mejorar la calidad del agua, mediante la exposición de botellas de tereftalato de polietileno o bolsas plásticas a un tiempo aproximado de 6 horas bajo una potencia de radiación solar de al menos 500 W/m^2 . Es un método sencillo y económico que se puede emplear a escala doméstica en países en vía de desarrollo en regiones sin acceso a agua potable, este sistema utiliza elementos de desecho disponibles a nivel local, como son las botellas de plástico y una fuente de energía gratuita, la luz solar. (McGuigan G. et al. 2012)

Básicamente, la inactivación bacteriana es consecuencia de dos factores sinérgicos: 1) el efecto de la irradiación UV-A (entre 320 y 400 nm) y la irradiación visible (entre 400 y 490 nm) y 2) El incremento de la temperatura del agua. En este rango de radiación los fotosensibilizadores ya sean exógenos (Ácidos húmicos) o endógenos (Citocromo, Flavina, etc.), reaccionan directamente con las biomoléculas o con el oxígeno circundante para generar especies reactivas de oxígeno (ROS) como $^1\text{O}_2$, $\text{O}_2^{\cdot-}$, $\text{HO}^{\cdot}_2$, H_2O_2 o $^{\cdot}\text{OH}$ y consecuentemente dañar las membranas celulares o el ADN, rompiendo las cadenas y modificando las bases nucleicas produciendo serios daños a la célula. (Cabiscol, *et al*, 2000)

Cuando la célula bacteriana es irradiada con luz UV, parte de esta es absorbida por los anillos pirimidínicos de las bases tiamina y citosina, conllevando a la formación de nuevos enlaces covalentes (dímeros) entre bases pirimidínicas adyacentes (Goodsell, et al. 2001). Estos enlaces inhiben el apareamiento con la base purina complementaria en la otra hebra de ADN, dificultando la acción de la enzima polimerasa para copiar el ADN a través de la región del dímero, lo que cambia la forma de la molécula y su posterior transcripción (McGuigan G., et al. 2012).

Se han realizado estudios de desinfección solar evaluando distintos materiales de las botellas como el PET, copolímero de polipropileno, policarbonato, poliestireno, para la

desinfección de *Escherichia coli*, *Enterococcus spp.*, y *MS2 coliphage*, cuyos resultados mostraron la importancia de la región UV-B en SODIS y también la gran resistencia de algunos virus y bacterias de origen fecal presente en las aguas residuales (Fisher, *et al.*, 2012)

A pesar de las ventajas que presenta este método y de sus escasos requerimientos, el SODIS no ha alcanzado una gran expansión de utilización, debido a las demasiadas variables que condicionan su eficiencia y seguridad del agua tratada. Una de las principales desventajas es la necesidad de una continua radiación solar incidente y un aumento progresivo de la temperatura del agua, lo cual lo hace fuertemente dependiente del clima. Según la Organización mundial de la Salud, esta incertidumbre con respecto al punto en el que se consigue la desinfección solar es el principal inconveniente, ya que conduce a confusión, insuficiencia aparente (en días nublados) y la posterior preocupación entre los consumidores (Lawrie K., *et al.*, 2015).

Una posible solución a las desventajas presentadas de esta técnica, es la utilización de un sistema complementario que disminuya los tiempos de exposición a la luz solar asegurando una mineralización completa de la materia orgánica y una desinfección microbiana. Entre estos sistemas se encuentran los procesos avanzados de oxidación (PAOs) (Comninellis, *et al.*, 2008).

2.3 TECNOLOGÍAS O PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN (TAOs, PAOs)

Las TAOs o los PAOs, se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze y colaboradores, quienes definieron los PAOs como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) (Glaze *et al.*, 1987). El alto potencial de reducción (2.80 eV a $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$) que tienen los radicales hidroxilo favorece su reacción con un gran número de compuestos orgánicos induciendo una parcial o completa mineralización de los mismos, siendo después del Flúor uno de los oxidantes más potentes. Estos radicales son capaces de oxidar

compuestos orgánicos por abstracción de hidrógeno o por adición electrofílica a dobles enlaces generando radicales orgánicos libres ($R^\bullet$). Estos reaccionan a su vez con moléculas de oxígeno formando un peroxiradical, iniciándose una serie de reacciones de degradación oxidativa que pueden conducir a la completa mineralización del contaminante. El radical libre $HO_2^\bullet$ y su conjugado $O_2^{\bullet-}$ con frecuencia están involucrados en los procesos de degradación, pero estos radicales son menos reactivos que los $^\bullet OH$ (Comninellis, *et al*, 2008).

Estos PAOs se pueden utilizar para la descontaminación de aguas que contengan contaminantes orgánicos, clasificados como bio-recalcitrantes, y/o para la eliminación de patógenos actuales y emergentes. También se caracterizan por su ataque no selectivo, que es un atributo útil para el tratamiento de aguas residuales y la solución de problemas de contaminación (Malato S., *et al.*, 2009).

La adición de fotocatalizadores o fotosensibilizadores artificiales apuntan a mejorar la generación de ROS. Estos ROS de corta vida pueden dañar la membrana celular desde el exterior mejorando su permeabilidad y permitiendo que ROS de larga vida (H_2O_2 y $O_2^{\bullet-}$) se difundan dentro de la célula, produciendo un estrés oxidativo que puede generar la inactivación o muerte celular. (Sattler, *et al.*, 2000)

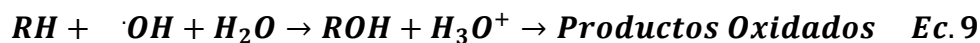
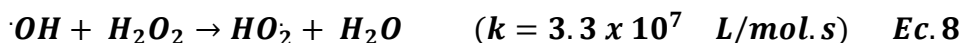
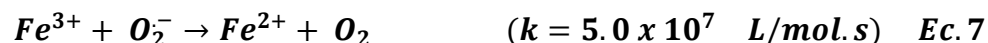
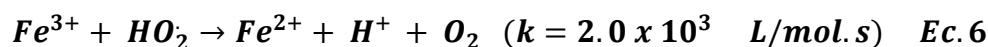
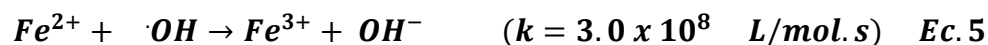
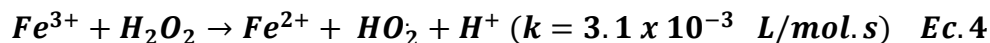
Recientemente, se ha empezado a adicionar fotocatalizadores en fase heterogénea como el TiO_2 , mostrando efectividad para la eliminación simultánea de materia orgánica y microorganismos (Duffy *et al*, 2004). Por otro lado, algunos estudios de SODIS con aguas naturales y bajo la adición de peróxido ha mostrado un aumento significativo en la velocidad de inactivación de bacterias resistentes como la *Salmonella sp* (Spuhler, *et al.*, 2010). La muerte celular debido a la adición del peróxido se debe a la generación de radicales hidroxilo gracias a la reacción con el hierro presente en la célula generando una reacción Fenton intracelular. Por lo tanto, estos radicales son altamente tóxicos para las células vivas y hasta ahora no se ha detectado un mecanismo de defensa eficaz para la neutralización de los radicales hidroxilo en el interior de la célula. (Sattler, *et al*, 2000)

El principal inconveniente de los PAOs es su elevado costo por el uso de reactivos químicos y/o elevado consumo energético (lámparas para generar radiación UV). Por ende, entre todos los PAOs aquellos que aprovechan la radiación solar son de especial interés, ya que se elimina el consumo de energía mediante lámparas, substituyéndolas por esta radiación. Entre estos procesos se encuentra la fotocátalisis solar (homogénea o heterogénea) la cual se ha convertido en la actualidad en una de las más exitosas aplicaciones de la fotoquímica solar (Helali, S., *et al*, 2014).

2.4 PROCESO FOTO FENTON

En la reacción Fenton se lleva a cabo la oxidación del Fe(II) a Fe(III) a través de la reacción entre Fe(II) disuelto y el peróxido de hidrogeno (H₂O₂) en una solución acuosa ácida conllevando a la formación del radical hidroxilo (•OH) (Ec. 1). La reacción es espontánea y puede ocurrir en ausencia de luz. Sin embargo, la velocidad de formación de este radical es incrementada por la foto-actividad producida por irradiación de luz UV-VIS que corresponde a un 35% de la radiación solar (Yanyu Wu., *et al*, 2010, Bauer R., *et al*, 1991).

Las reacciones mostradas a continuación (Ec. 4-9) (Gallard, & De Laat, 2000) ejemplifican la forma de acción de los reactantes en el proceso, donde se observa que el hierro actúa como un catalizador; sin embargo, debido a que la reducción del Fe(III) generalmente es más lenta que la oxidación del Fe(II), el hierro existe principalmente en la forma de Fe(III) en estos sistemas.



El efecto de la irradiación en la ecuación 1 muestra la regeneración del ion ferroso por la foto reducción de los acuocomplejos del ion férrico ($[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$), los cuales de manera simultánea llevan a la generación adicional de radicales hidroxilo (Moncayo L., *et al.*, 2009). A su vez este ion ferroso generado reacciona con H_2O_2 iniciándose un ciclo con la ecuación (1) dando como resultado la producción de radical hidroxilo adicional que oxida los contaminantes con mayores velocidades de degradación y mineralización comparadas con los procesos Fenton.

2.5 APLICACIÓN DEL PROCESO FOTO FENTON EN LA DESINFECCIÓN DE AGUAS

La efectividad de este proceso disminuye a pH cercanos al neutro debido a la baja solubilidad de las sales de hierro. Los complejos foto-activos con el ion férrico (FeOH^{2+}) predominan a pH bajo ($\sim\text{pH } 2.8$) constituyendo una de las principales limitantes para el uso de este proceso como método de obtención de agua segura. A pH cercanos al neutro, los complejos ferrosos de carga zero ($[\text{Fe}(\text{OH})_2]$) formados son muy sensibles a la oxidación e instantáneamente forman compuestos (hydr)óxido férrico sólidos como la magnetita, goetita, lepidocrita o ferroxita. El tipo de compuestos férricos precipitados dependen de las condiciones fisicoquímicas como la acidez, condiciones REDOX, temperatura, fuerza iónica, presencia de ligandos orgánicos e inorgánicos y actividad bacteriana (Barona *et al.*, 2015). Sin embargo, en aguas donde hay presencia de materia orgánica disuelta se forman complejos con el Fe^{3+} , los cuales son estables a pH neutros evitando la necesidad de tener un pH bajo requerido para el proceso foto-Fenton estándar. La fotólisis de estos complejos Fe^{3+} -orgánicos, que tienen un alto coeficiente de absorción molar en el rango de la luz UV-A y visible, conllevan a la regeneración de Fe^{2+} y a la formación de un ligando radical (Ec. 3), que reaccionan con el oxígeno circundante generando especies reactivas de oxígeno (Feng, *et al.*, 2000).

Estudios previos han reportado la degradación de materia orgánica en agua de río empleando el proceso foto-Fenton a pH cercano al neutro (Moncayo, *et al.*, 2008, Moncayo, *et al.*, 2012). Spuhler, *et al.*, 2010 reportaron que el resorcinol como modelo de materia

orgánica natural (MON) presente en el agua mejora la solubilidad del hierro durante el proceso foto-Fenton, debido a que sus intermediarios de degradación forman complejos foto-activos con el hierro a un pH cercano al neutro. Así mismo, en la literatura ya se han reportado estudios de foto-inactivación bacteriana empleando el proceso foto-Fenton a un pH cercano al neutro, bajas temperaturas y concentraciones de reactivos en el rango milimolar. (Rincón, *et al.*, 2006; Rincón, *et al.*, 2007).

Por lo tanto, la aplicación del proceso foto-Fenton al tratamiento de desinfección solar es un mecanismo novedoso desde el punto de vista tecnológico y científico. Este proceso puede utilizar el hierro presente en las aguas de río permitiendo no solamente inactivar o eliminar microorganismos patógenos sino que también permite tratar amplios volúmenes de agua sin peligro de recrecimiento bacteriano, además que se puede reducir o eliminar la MON y los contaminantes químicos presentes en las aguas.

2.6 REACTORES FOTOCATALÍTICOS

El tereftalato de polietileno obtenido del ácido tereftálico o esteres derivados y etilenglicol, es uno de los materiales más empleados para el embotellamiento de agua, debido a características de resistencia química, baja permeabilidad a vapor de agua, alta resistencia al impacto, bajo peso, transparencia y fácil procedimiento de reciclaje; por ende, las botellas fabricadas con tereftalato (botellas PET) son incluso una mejor alternativa que las botellas de vidrio. (Ceretti, *et al.*, 2010)

Las botellas PET han sido uno de los reactores más empleados para la técnica de desinfección solar SODIS, gracias a la rentabilidad que brindan, además, que su espesor de pared delgada les permite transmitir de manera eficiente el 85-90% en la región UV-A, si las botellas no están deterioradas (McGuigan, *et al.*, 1998). Sin embargo, una de las principales desventajas que presentan estas botellas son su alta fragilidad y baja transmitancia en la región UV-B, además que con el tiempo adquieren una coloración opaca debido a rayones y desgaste en general.

Uno de los mayores riesgos relacionados con el uso de botellas PET para la desinfección solar SODIS, está basada en la liberación de sustancias tóxicas como el acetaldehído y formaldehído que pueden migrar desde el PET hacia el agua embotellada. Estas sustancias se convierten en agentes mutagénicos o carcinogénicos (Schmid, *et al.*, 2008). En ensayos realizados con exposición a luz solar, se mostró que los productos de degradación del PET como los monómeros y dímeros de tereftalato son principalmente formados en la superficie exterior de las botellas (Wegelin, *et al.*, 2001). Así mismo, se han encontrado di(2-etilhexil)ftalato (DEHP) y dibutil ftalato, en agua almacenada en botellas de PET por varios meses (Biscardi, *et al.*, 2003 y Criado, *et al.*, 2005). Esto debido a que los ftalatos no están covalentemente enlazados a los materiales y a que aditivos plastificantes pueden ser liberados dentro del agua después de largo tiempo de almacenamiento.

Por lo tanto, las botellas de borosilicato, podrían convertirse en una opción favorable para ser utilizadas como reactores solares, ya que transmiten cerca del 90% de la radiación UV-A disponible, y el 45% en el rango UV-B, haciéndolas ópticamente más estables. (Boyle, *et al.*, 2008).

Se ha realizado un gran esfuerzo en el diseño de sistemas solares estáticos y sin concentración para aplicaciones fotoquímicas en general y en especial para procesos fotocatalíticos. Sin embargo, el diseño de reactores robustos no es sencillo debido a los requerimientos de resistencia a la intemperie, baja pérdida de carga, elevada transmitancia en el UV-B, fácil operación, etc. (Pacheco, *et al.*, 1993).

2.7 COLECTORES CILINDRO-PARABÓLICO COMPUESTOS (CPC)

Los colectores Cilindro-Parabólico compuestos (CPC) han resultado ser una de las mejores opciones tecnológicas para aplicaciones solares de fotocátalisis. Estos colectores solares estáticos están generalmente fabricados con reflectores de aluminio y la estructura suele estar constituida por un simple marco que, a su vez, sirve de soporte para interconectar los tubos, (normalmente de vidrio), que componen al foto-reactor. Gracias al diseño de su superficie reflectante, tanto la radiación directa como la difusa que llega al área de apertura

del colector, dentro del denominado «ángulo de aceptación», puede ser reflejada y distribuida alrededor de la parte inferior del tubo reactor. Estos dispositivos han demostrado poseer una de las mejores ópticas para los tratamientos fotocatalíticos ya que además de ser eficientes para la captación de la radiación, son más económicos que los sistemas concentradores. De esta forma se ha logrado aprovechar las ventajas tanto de los colectores cilindro parabólicos (CCPs) como de los sistemas estáticos (Blanco, *et al.*, 2004). (Figura 1)

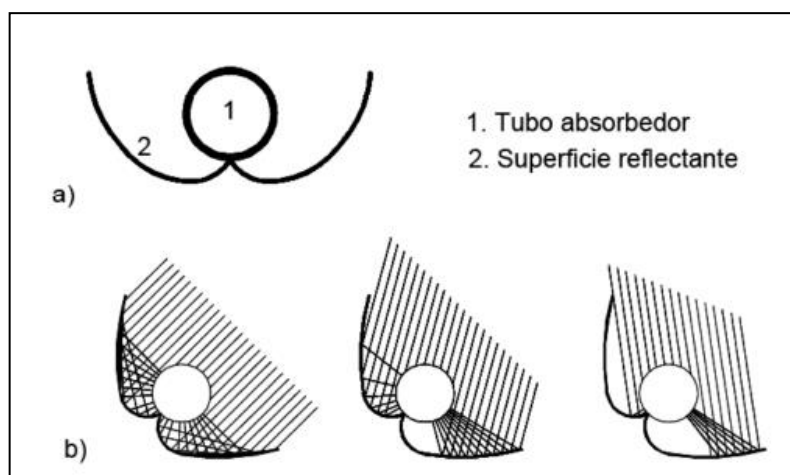


Figura 1. Reflexión de la radiación solar a diferentes ángulos de incidencia en un CPC.
(Blanco, *et al.*, 2004).

Ubomba-Jaswa y colaboradores, propusieron un nuevo tipo de reactor fijado sobre un CPC para la desinfección de 25 L de agua en un tiempo mayor o igual a 6 horas de irradiación con luz solar, este prototipo evita la necesidad constante de suministrar botellas de tereftalato de polietileno. Así mismo, se ha encontrado que el empleo de CPC para los estudios de desinfección bacteriana en agua ha dado excelentes resultados incluso en días nublados (McGuigan, *et al.*, 2012).

Existe una amplia variedad de trabajos de investigación que reportan estudios sobre la aplicación de energía solar en procesos fotocatalíticos para la remoción de contaminantes no biodegradables. Mendoza (2010) empleó un reactor tipo CPC para la degradación de sustancias recalcitrantes como los pesticidas Diuron y 2,4-D, alcanzando mineralizaciones de hasta el 50%. Sin embargo, en dicha investigación se emplearon condiciones de pH bajo

(3.0) y altas concentraciones de catalizador y oxidante, correspondientes a 9.4 y 72 ppm respectivamente. Adicionalmente, Moncayo-Lasso (2008-2009) empleando también un reactor CPC evaluó la eficiencia de remoción tanto de la contaminación orgánica como biológica utilizando como contaminantes modelo dihidroxibencenos y la bacteria *Escherichia coli*. En este caso se obtuvieron excelentes eficiencias en la mineralización de la materia orgánica, con valores entre 70-90%, e inactivación bacteriana sin recrecimiento. Finalmente en las últimas investigaciones realizadas en el Grupo de Investigación para tratamiento Químicos y biológicos GAOX, se ha demostrado que el proceso foto-Fenton llevado a cabo con diferentes concentraciones de ácidos húmicos (10 y 20 ppm), 0,7 ppm de Fe^{2+} y 20 ppm de H_2O_2 permite disminuir considerablemente la concentración de bacterias *S.typhimurium*, *S.sonnei*, y *E. coli* en un reactor CPC. Estos reportes constituyen los primeros en trabajar a pH cercanos a los del agua natural (5 – 6.5) y con concentraciones bajas de catalizador y oxidante (0.6 – 1 ppm Fe^{2+} ; 10 – 60 ppm H_2O_2).

2.8 BACTERIAS

Las bacterias son microorganismos unicelulares procariotas que se reproducen por fisión binaria. La mayoría son de vida libre, a excepción de algunas que son de vida intracelular obligada. Tienen los mecanismos productores de energía y el material genético necesarios para su desarrollo y crecimiento. No poseen compartimientos intracelulares delimitados por membranas, por lo que carecen de membrana nuclear, el ADN es circular y cerrado, no poseen citoesqueleto y presentan orgánulos internos de locomoción. El tamaño de una bacteria está entre 0,5 a 5 μm . Las bacterias se pueden dividir en dos grupos. Gram positivo (+) y Gram Negativo (-). Esta división se basa en la capacidad de reacción de las bacterias frente al método de coloración, desarrollado por Christian Gram en 1884. Las que se tiñen con el colorante son Gram (+) y aquella que no toman el colorante son Gram (-). Las bacterias Gram (+) y Gram (-) difieren en la estructura de la pared celular.

Dentro de los diversos géneros de bacterias se destacan las enterobacterias, las cuales están conformadas por bacilos Gram-negativos aerobios y anaerobios facultativos, no esporulados que se encuentran en la flora normal del tracto digestivo del hombre y

animales. Son bacterias poco exigentes, sobreviven al ambiente, contaminan el agua y alimentos y crecen en medios de cultivo comunes. Dentro de este género de bacterias se encuentran la *Escherichia coli*.

2.8.1 *Escherichia coli*

La *E.coli* es una de las especies bacterianas más minuciosamente estudiadas, y no solamente por sus capacidades patogénicas, sino también como sustrato y modelo de investigaciones metabólicas, genéticas, poblacionales y de diversa índole. Como integrante de la flora normal del hombre y de muchos animales, es considerado como un organismo indicador de contaminación fecal, los cuales tienen un comportamiento similar a los patógenos en cuanto a concentración en las aguas y reacción frente a factores ambientales, pero son más fáciles, rápidos y económicos de identificar, además, su presencia en el agua indica una posible contaminación con otros patógenos entéricos como *Salmonella spp.*, *Yersinia spp.*, *Shigella sp.*, Etc., que se encuentran en el tracto gastrointestinal de mamíferos infectados. Estos patógenos puede producir enfermedades cuando contaminan frutas u otros productos de consumo agrícola; la diarrea es el principal síntoma, sin embargo, dependiendo de la virulencia de la cepa o del estado inmunológico de la persona pueden producirse enfermedades graves o la muerte. (García-Fernández, *et al.*, 2012).

Por su parte, la Norma Colombiana sobre calidad microbiana para agua de consumo humano establece como límite de aceptabilidad un total de 0 UFC/100 mL para *E. coli* con límites de confianza del 95% y para técnicas con habilidad de detección desde 1 Unidad Formadora de Colonia (UFC) ó 1 microorganismo en 100 mL de muestra, conllevando a la búsqueda de métodos eficientes para inactivar esporas y bacterias entéricas antes de la reutilización del agua (Ministerio de la protección social, Ambiente, Vivienda y desarrollo territorial. (2007).

3. JUSTIFICACIÓN Y PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La tasa de morbilidad y mortalidad infantil por enfermedades relacionadas con el consumo de agua de baja calidad, entre las que se encuentran la diarrea y el cólera, aún es alta en el país. Las malas aguas generan un impacto negativo en la salud pública que según cálculos recientes asciende aproximadamente a 1,96 billones de pesos al año, de los cuales el 70% corresponde al impacto de la morbilidad y mortalidad por enfermedades diarreicas y el 30% restante al gasto en prevención. Esta situación es más grave en las zonas rurales y de población dispersa del país. Según cálculos del Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, del 56% de la población rural que tiene alguna forma de abastecimiento de agua, solo el 6% cuenta con agua a la que se le da algún tratamiento para desinfectarla. Esto significa que miles de niños, especialmente en las zonas rurales y municipios más pobres, aún enfrentan el riesgo de contraer enfermedades como la diarrea y el cólera, que en muchos de los casos puede llegar a ser mortal. Por esto es muy importante que los municipios del país cuenten con un sistema que permita mejorar las condiciones de salubridad e higiene en la calidad del agua que distribuyen a sus habitantes. (www.unicef.org/colombia/pdf/Agua3.pdf)

Las ventajas de la técnica SODIS en complemento con el proceso foto-Fenton, el cual ha sido estudiado como uno de los PAOs para la descontaminación de aguas, permite el planteamiento de tecnologías fusionadas de fácil uso, requerimientos técnicos económicos que permiten simultáneamente la eliminación de materia orgánica y la desinfección de microorganismos, con menos uso de reactivos químicos.

Sin embargo, actualmente son pocos los estudios realizados en los que se evalúan los efectos del material de los reactores o contenedores de agua en los procesos de desinfección y mineralización de materia orgánica. Los tipos de material y configuraciones utilizadas en la construcción de reactores, pueden influenciar el proceso de desinfección y degradación debido al rendimiento cuántico generado para la producción de radicales hidroxilo, cuya eficiencia se encuentra afectada por características físicas y ópticas como espesor,

reflectividad, absorción y transmitancia. Además de las posibles interacciones entre el material, la materia orgánica y los reactivos que participan en el proceso foto-Fenton.

Así mismo, para lograr la reducción simultánea de materia orgánica y microorganismos patógenos hasta los niveles establecidos por la normatividad Colombiana, expuestos en la resolución 2115 de 2007, deben optimizarse las condiciones empleadas en el proceso foto-Fenton trabajando con pH cercano a la neutralidad (≥ 6), disminuyendo la adición de catalizador y empleando como fuente de energía la radiación solar.

4. OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar el efecto del material de los recipientes y la presencia de materia orgánica en la desinfección, para obtener agua tratada mediante el sistema SODIS mejorado con el proceso foto-Fenton, a pH cercano al neutro.

4.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Evaluar el material del reactor fotocatalítico (vidrio o PET) para obtener mayor eficiencia en la degradación del Resorcinol y desinfección de microorganismos patógenos como la *Escherichia coli* en soluciones acuosas bajo condiciones controladas de iluminación a pH cercanos al neutro.
- Estudiar la eficiencia a nivel de laboratorio de la configuración del reactor fotocatalítico (botellas y mini-CPC) en la degradación de resorcinol y eliminación de la bacteria *Escherichia coli*, en soluciones acuosas bajo condiciones controladas de iluminación y catalizador a pH cercanos al neutro.
- Determinar el efecto de matriz de una fuente de agua en la desinfección microbiana utilizando el método de SODIS mejorado.

5. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

5.1 REACTIVOS

Para llevar a cabo la desinfección microbiana de la cepa bacteriana ATCC 8739 E. coli y la degradación y mineralización del resorcinol (ACRÖS ORGANICS, 98 % pureza) en agua desionizada ($18.2 \Omega \cdot m$ a $25^\circ C$) mediante las reacciones foto-catalíticas se utilizó como fuente de catalizador el $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (Merck al 98%) y como iniciador de reacción el peróxido de hidrógeno (Riedel-de Haën al 30 %). El pH de cada solución se ajustó con NaOH (Merck) 0.5 M finalmente se utilizó Sulfito de sodio anhidro (Panreac) 1.2 M para eliminar el exceso de H_2O_2 y detener la reacción foto-Fenton en la degradación de resorcinol. Todas las soluciones fueron esterilizadas por filtración a través de membranas Millipore de $0.45 \mu m$ de espesor.

Para los estudios espectrofotométricos de cuantificación de hierro soluble se preparó una solución 4.9 mM de hidrato de la sal mono-sódica del ácido 3-(2-Pyridil)-5,6-difenil-1,2,4-triazina-4,4'-disulfónico (ferrozina; ACRÖS ORGANICS) y como agente reductor se utilizó una solución de hidrocloreuro de hidroxilamina (Carlo Erba) al 10% p/v.

El crecimiento bacteriano se efectuó en caldo CASO Bouillon (Merck) y el pellet bacterial obtenido por centrifugación fue resuspendido en solución de NaCl (J.T. Baker) al 0.85%. El crecimiento bacteriano después de cada experimento se evaluó por siembra en Plate Count Agar (Scharlau) por el método de filtración de 20 mL por membrana empleando filtros de nitrato de celulosa de $0.45 \mu m$ (Sartorius Stedim), después de efectuar las diluciones requeridas en solución de peptona Universal (Merck).

Como reactores se emplearon botellas de tereftalato de polietileno (PET) comerciales de 500 mL, botellas de borosilicato con capacidad de 500 mL y reactores MINICPC que constaban de tubos de vidrio de 50 cm de largo y 8.2 cm de diámetro externo, soportado

sobre una superficie reflectiva de aluminio anodizado, este sistema estaba conectado a un contenedor de recirculación con capacidad de 1000 mL. (Figura 2)

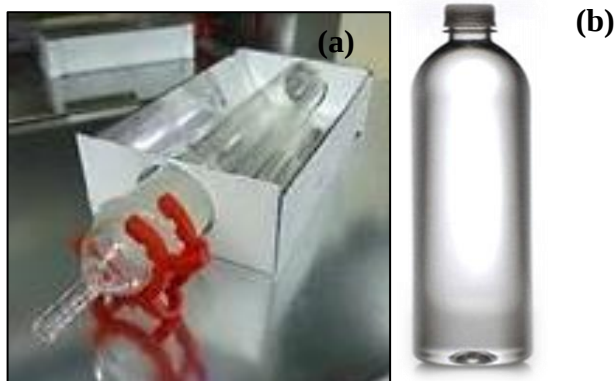


Figura 2. Esquema de los reactores empleados en los ensayos fotocatalíticos (a) MINICPC, y (b) .botellas de PET y borosilicato.

En lo que respecta a el ensayo con una matriz real de agua, se empleó agua del RIO PANCE y como reactores fotocatalíticos se utilizó botellas de borosilicato y reactores CPC.

5.2 MÉTODOS ANALÍTICOS

Los procedimientos fotocatalíticos para la desinfección microbiana y la degradación y mineralización de resorcinol a escala de laboratorio, se llevaron a cabo en un foto reactor SUNTEST XLS+ equipado con una lámpara de xenón, con una regulación de la radiación de 300-800 nm, un sistema de filtro de luz diurna, una potencia de radiación de 500 W/m^2 y una temperatura de panel negro de 45°C . El pH fue medido con un pH metro Termo Scientific Orion Star 12/Set usando un electrodo de vidrio.

La mineralización del resorcinol se evaluó midiendo la cantidad de carbono orgánico total (TOC) al inicio y en el transcurso del proceso foto-catalítico, en un equipo TOC – VCPH E100V Shimadzu con auto-muestreador ASI-V utilizando aire de alta pureza (20% O_2 en N_2) como gas de arrastre. La forma de cuantificación fue NPOC (Carbono orgánico no purgable), se usó HCl 2 M, 1:30 min de burbujeo y $50 \mu\text{L}$ de muestra.

El peróxido de hidrogeno se cuantifico fotométricamente con un espectronic Thermo Scientific Genesys 20, usando una solución de oxisulfato de titanio como solución captadora de peróxido, preparada a partir de 1 g de dióxido de titanio, 3.2 g de sulfato de amonio y 50 mL de ácido sulfúrico concentrado, los cuales se calientan a ebullición hasta obtener una solución de coloración translúcida, ésta se diluye 1/5 en agua destilada. La cuantificación se realizó con una curva de calibración en un rango de 1 a 20.0 ppm y a una longitud de onda de 408 nm.

A su vez, el hierro soluble se determinó mediante un Espectronic Thermo Scientific Genesys 20, empleando una solución de cloruro de hidroxialmina al 10% p/v y una solución de Ferrozina 4.9 mM. La cuantificación se determinó empleando una curva de calibración en el rango de concentración de 0.3 a 1.0 ppm a una longitud de onda de 562 nm.

Finalmente, el monitoreo de la degradación de resorcinol se realizó por HPLC en un equipo Shimadzu LC-2010 AHT con detector UV a un $\lambda = 274$ nm., Columna Agilent Technologies C18, de 100 mm y 3.6 mm de diámetro interno, la fase móvil fue Acetonitrilo-metanol-agua (10:10:80 v/v) a un flujo de 0.4 mL/min.

5.3 MÉTODOS MICROBIOLÓGICOS

La cepa bacteriana *E. coli* (ATCC 8739) almacenada en glicerol y a una temperatura aproximada de -20 °C fue reactivada en cajas de agar para recuento en placa mediante inoculación por el método de agotamiento por estría, en un tiempo de 24 horas a 37 °C. Posteriormente el cultivo bacteriano en estado estacionario se obtuvo por incubación del pellet bacteriano en un tiempo de 12 a 15 horas con agitación constante e incubación a 35 °C.

Posterior a este tiempo, las bacterias fueron recolectadas por centrifugación a 3000 rpm durante 10 min a 4 °C, y lavadas tres veces con solución de NaCl 0,85% (p/v) previamente esterilizado, cambiando el NaCl después de cada proceso de centrifugación para garantizar

la eliminación del carbono orgánico aportado por el caldo CASO. El “pellet” bacterial fue resuspendido en solución de NaCl al 0.85%. De esta solución se adiciono un volumen de 4.8 mL de solución bacteriana a los 480 mL de agua desionizada previamente esterilizada (en autoclave a 121 °C, por 15 minutos), obteniendo una densidad celular de aproximadamente 10^9 UFC/100 mL.

Una vez terminados los experimentos fotocatalíticos las soluciones tratadas fueron diluidas según se requiriera en factores desde 10^{-1} a 10^{-6} en agua peptonada y cada dilución se sembró por duplicado por el método de filtración por membrana, pasando 20 mL de muestra a través de filtros de nitrato de celulosa de 0.45 μ m. Las membranas se depositaron sobre cajas de Petri y se incubaron a 37 °C por 24 horas. Las UFC fueron determinadas por el método de recuento en placa.

Para la realización de los diferentes procedimientos microbiológicos se empleó una cabina de flujo vertical Airco y todos los materiales fueron esterilizados en un autoclave Eastern EA-620 durante 15 minutos. Las botellas de PET se esterilizaron por lavado con agua estéril caliente y exposición a radiación UV por 30 minutos.

5.4 PROCEDIMIENTOS FOTOCATALÍTICOS

A la muestra de agua desionizada se le ajusto el pH con NaOH hasta llegar al valor deseado, posteriormente se adiciono la cantidad de solución bacteriana necesaria para obtener una concentración aproximada de 10^9 UFC/100 mL al volumen respectivo dependiendo del reactor empleado, seguidamente se adicionó solución de sulfato ferroso adecuada para obtener una concentración en solución de Fe^{2+} de 0.7 y 0.3 mg/L y finalmente se adicionó H_2O_2 (10 mg/L) como iniciador de reacción. De la misma manera, cuando el proceso fotocatalítico contenía materia orgánica, se adicionó la cantidad necesaria de resorcinol para obtener una concentración inicial de 7.0 mg/L.

Las muestras se sometieron a irradiación durante 240 minutos y los ensayos se monitorearon en tiempos de 0, 15, 30, 60, 90, 120, 180 y 240 minutos de exposición. Al

cabo de este tiempo se evaluó el pH en cada botella y posteriormente se procedió a diluir y sembrar cada muestra para el recuento de las unidades formadoras de colonias. Así mismo, se muestreo para el seguimiento de mineralización y degradación de resorcinol. Posteriormente, tras 24 horas de incubación en la oscuridad se evaluó el recrecimiento bacteriano una vez suspendida la fotocátalisis. Todos los procedimientos fotocatalíticos se realizaron por duplicado.

Además, se realizaron los experimentos de bacteria/luz, bacteria/ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, bacteria/luz/ Fe^{2+} , bacteria/luz/ Fe^{2+} /resorcinol, resorcinol/luz, resorcinol/luz/ H_2O_2 and resorcinol/ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$. En estos experimentos las muestras de agua preparadas fueron sometidas a la radiación en los mismos tiempos descritos para el proceso fotocatalítico. Del mismo modo, se hizo la siembra y el recuento de UFC por cada punto de muestra.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 DEGRADACIÓN DE RESORCINOL POR EL PROCESO FOTO-FENTON: EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE Fe^{2+} Y H_2O_2 EN BOTELLAS DE VIDRIO Y TEREFTALATO DE POLIETILENO (PET)

La degradación del resorcinol (R) mediante el proceso foto-Fenton a pH entre 6.0 y 6.5, se evaluó a diferentes concentraciones de hierro y peróxido empleando botellas de borosilicato y PET como reactores. La figura 3 muestra que el incremento en la concentración de hierro y peróxido, mejora significativamente la eficiencia del proceso fotocatalítico, logrando una completa degradación del resorcinol (7.0 mg.L^{-1}) en los reactores empleados.

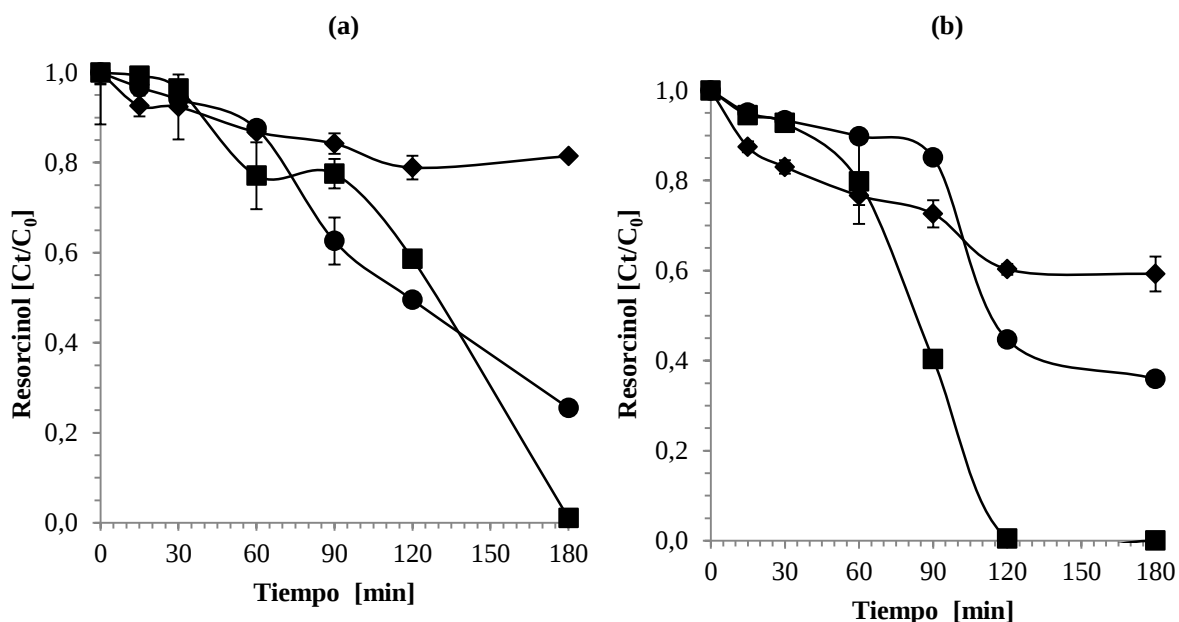


Figura 3: Degradación de resorcinol por el proceso foto-Fenton a pH 6.0 en botellas de borosilicato (a) y PET (b) usando resorcinol 7.0 mg.L^{-1} y $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ $0.3/10 \text{ mg.L}^{-1}$ (◆) $0.7/10 \text{ mg.L}^{-1}$ (●) y $0.7/20 \text{ mg.L}^{-1}$ (■) respectivamente. Todos los experimentos fueron realizados con un simulador de radiación solar de 500 W.m^{-2} y cada punto de la gráfica es el resultado del promedio de dos experimentos.

Al incrementar la concentración de H₂O₂ manteniendo la concentración de hierro constante aumenta en un 25-35% la degradación del resorcinol. Este efecto es causado por la mayor generación de radicales hidroxilo mediante la reacción Fenton, que favorece la oxidación del Resorcinol, dando lugar a la formación de especies ácidas intermediarias según la ecuación 10 (Gonzalez-Bahamón, *et al.*, 2011). Dichas especies producidas por la apertura del anillo aromático, generalmente ácidos mono y di-carboxílicos (Malato, *et al.*, 2009), son las responsables de la disminución del pH durante el proceso de degradación (tabla 1).

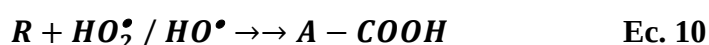


Tabla 1. Evolución del pH y consumo de peróxido en mg.L⁻¹ durante la degradación fotocatalítica de Resorcinol.

Reactor: Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	Inicial pH	Final pH	H ₂ O ₂ Consumido
Borosilicato 0.3/10	6.46 ± 0.03	4.31 ± 0.07	*nc
Borosilicato 0.7/10	6.12 ± 0.02	4.56 ± 0.04	9.6 ± 0.1
Borosilicato 0.7/20	6.26 ± 0.01	4.33 ± 0.03	14.8 ± 0.6
PET 0.3/10	6.02 ± 0.02	4.17 ± 0.08	*nc
PET 0.7/10	6.23 ± 0.07	4.21 ± 0.03	8.4 ± 0.7
PET 0.7/20	6.03 ± 0.01	4.40 ± 0.02	16.6 ± 0.5

***nc: Concentraciones no cuantificadas**

Así mismo, al incrementar la concentración de hierro, manteniendo el peróxido constante (10 mg.L⁻¹) se observó que la degradación de resorcinol mejoró entre un 23 a 56%, en ambos reactores. Por lo tanto, la presencia de una mayor concentración de iones ferrosos al inicio de la reacción favorece la oxidación del Resorcinol mediante los radicales hidroxilo, provenientes de la descomposición catalítica del H₂O₂. Esto fue corroborado mediante la cuantificación del peróxido de hidrogeno consumido durante las degradaciones, el cual fue del 90% en promedio en presencia de 0.7 mg.L⁻¹ de Fe²⁺ e insignificante en presencia de solo 0.3 mg.L⁻¹ de este catalizador (medido con cintas cualitativas de peróxido), evidenciado en los datos de la tabla 1.

Por otra parte, se realizaron experimentos para comparar la eficiencia en la degradación de Resorcinol obtenida mediante el proceso foto-Fenton empleando 0.7 mg.L^{-1} de Fe^{2+} y 20 mg.L^{-1} de H_2O_2 con las obtenidas para los procesos luz, luz/ Fe^{2+} , luz/ H_2O_2 y Fenton de acuerdo a la figura 4, observándose que únicamente mediante el proceso fotocatalítico fue posible la degradación del 100% de la concentración inicial de Resorcinol (7 mg.L^{-1}). Con los demás procesos evaluados solo se logran remociones de 0–26 % después de 3 horas de tratamiento.

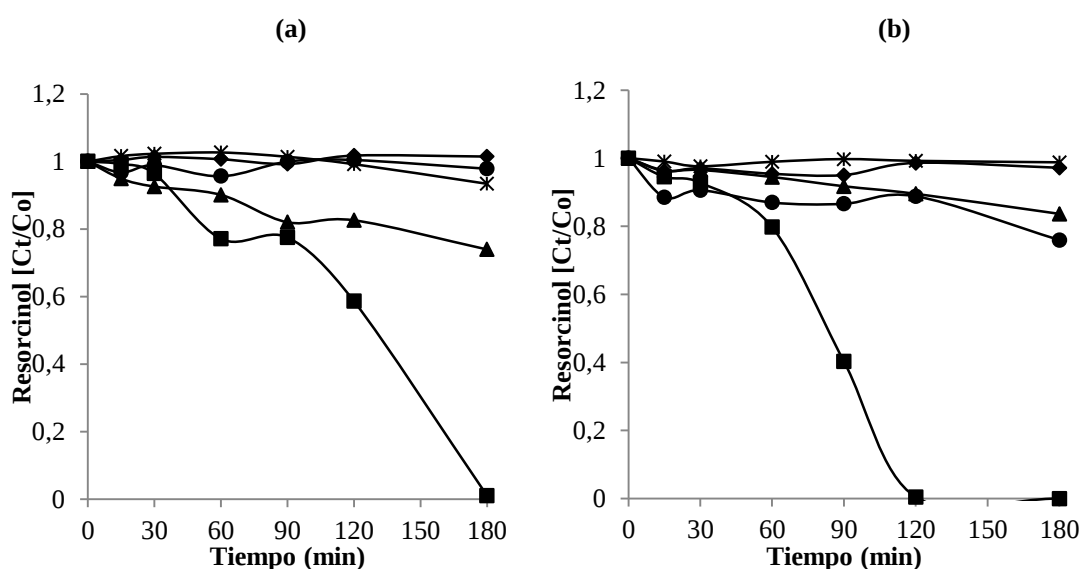
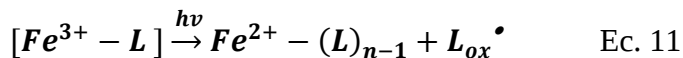


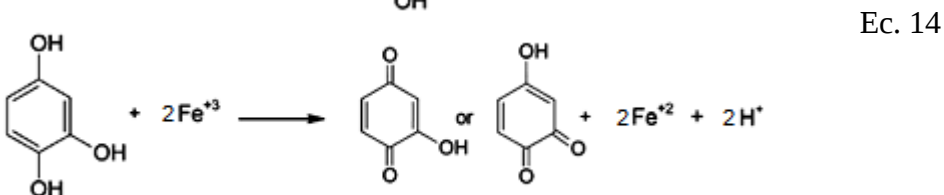
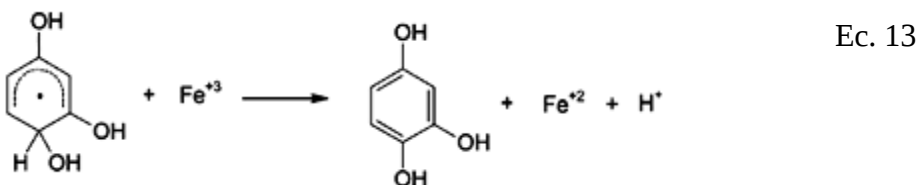
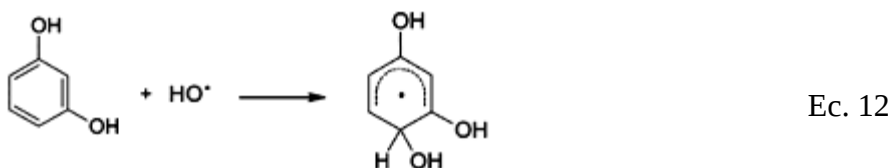
Figura 4. Degradación de resorcinol a pH 6.0 en reactores de borosilicato (a) y PET (b) por luz (◆), luz-hierro (✱), luz-peróxido (▲), Fenton (●) y foto-Fenton (■) usando $\text{Fe}^{2+} = 0.7 \text{ mg.L}^{-1}$ y $\text{H}_2\text{O}_2 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$. Todos los experimentos fueron realizados con un simulador de radiación solar de 500 W.m^{-2} y cada punto de la gráfica es el resultado del promedio de dos experimentos.

La degradación de resorcinol mediante el proceso fotocatalítico a pH mayores que 3.0 es posible gracias a la formación de intermediarios ácidos que pueden formar complejos solubles con los iones férricos. Estos complejos orgánicos de Fe^{3+} generalmente presentan mayor foto-actividad que los acuahidroxicomplejos férricos que son formados a pH ácido en ausencia de ligandos orgánicos. Estos complejos permiten la regeneración del catalizador mediante reacciones de transferencia de carga ligando–metal, de acuerdo con la

reacción general planteada en la ecuación 10. El Fe^{2+} liberado da inicio a un nuevo ciclo catalítico y los radicales orgánicos formados contribuyen también en el proceso de degradación (Sciacca, *et al.*, 2010).



Adicionalmente, la hidroxilación del anillo de Resorcinol mediante el ataque por radicales hidroxilo genera intermediarios hidroquinónicos (ecuación 11) que permiten también la regeneración del Fe^{2+} en solución mediante reacciones de óxido-reducción como las presentadas en las reacciones 13 y 14. Así mismo, las quinonas formadas como productos de degradación en la ecuación 12, pueden ser foto-reducidas para generar radicales hidroxilo adicionales que favorecen el proceso (Jain, *et al.*, 2009; Malato, *et al.*, 2009). Esto explica porque las curvas de degradación fotocatalítica obtenidas para el Resorcinol presentan un comportamiento lento al inicio de la reacción y solo después de 60 minutos de irradiación incrementan su velocidad. Probablemente, durante esta primera hora de tratamiento tiene lugar la formación de especies intermediarias suficientes para desencadenar las reacciones descritas e incrementar significativamente las cinéticas de degradación.



Finalmente, al comparar las velocidades de degradación del resorcinol en ambos materiales, el reactor de tereftalato de polietileno presentó mayor degradación en un menor tiempo de reacción, posiblemente debido al desprendimiento de sustancias químicas generadas por el reúso del material, las cuales acomplejan el hierro mejorando su solubilidad y contribuyendo en la eficiencia del proceso fotocatalítico. Fechine, *et al.*, 2004, propusieron una secuencia de reacción en la que indican que debido a la fotólisis o degradación del material PET, se generan grupos carboxílicos (Figura 3). Por su parte, Baba, *et al.*, 2015, evaluaron el efecto de los grupos carboxílicos en el proceso foto Fenton, encontrando que estos grupos se acomplejan con el Fe^{3+} , favoreciendo la fotoreducción a Fe^{2+} y con ello la formación de radicales hidroxilo.

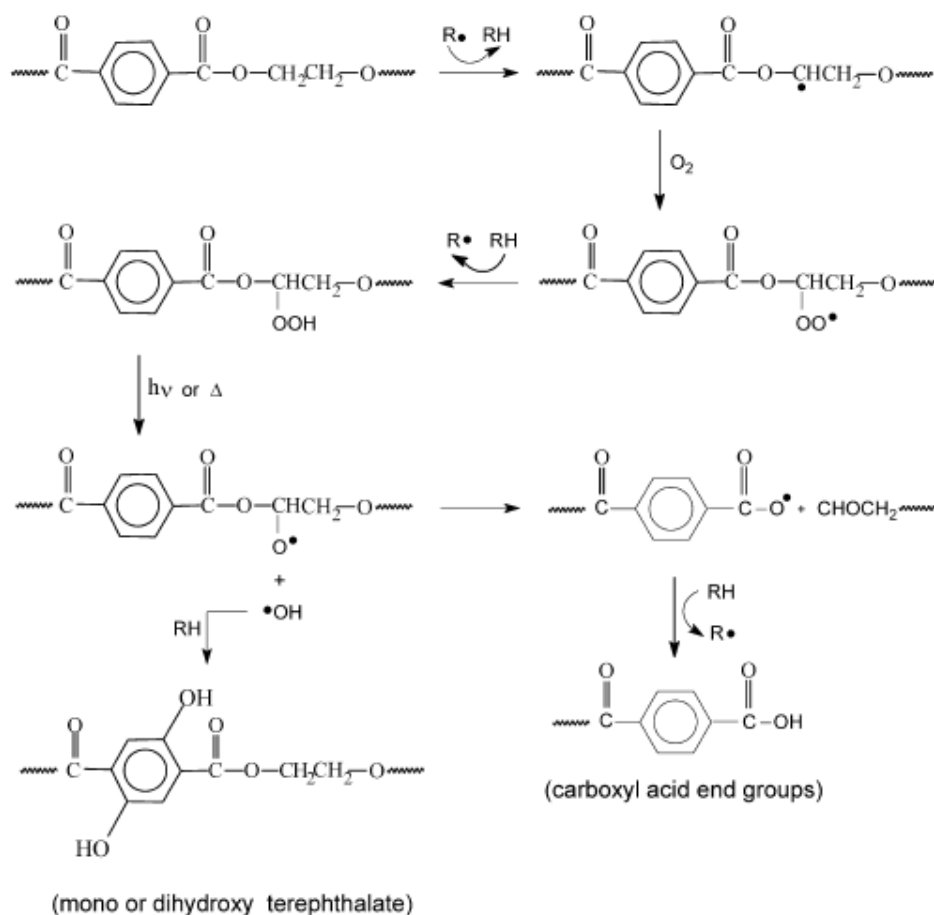


Figura 3. Reacción foto-oxidativa sufrida por el PET durante la exposición UV conllevando a la formación de grupos carboxílicos. Figura tomada de Fechine, *et al.*, 2004.

Por el contrario se observó que con las botellas de vidrio la eficiencia del proceso decaía con el tiempo, debido a una posible fijación del hierro sobre el material lo que disminuía su solubilidad, para solucionar estos inconvenientes, muchos autores recomiendan lavar las botellas con ácido, sin embargo, para los efectos de aplicación en zonas rurales el cual es el objetivo de este proyecto de investigación resulta poco práctico esta solución.

6.1.1 MINERALIZACIÓN DE RESORCINOL POR EL PROCESO FOTO-FENTON: EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE Fe^{2+} Y H_2O_2 EN BOTELLAS DE VIDRIO Y TEREFTALATO DE POLIETILENO (PET)

La Figura 5 muestra la mineralización del resorcinol cuantificada como la disminución de carbono orgánico total (COT) la cual no fue significativa durante el tiempo de reacción, alcanzando porcentajes de 0.7-11.5 % con las mayores concentraciones de catalizador y oxidante, y valores de 21.7 – 40.2 % en promedio con los niveles más bajos (Fe^{2+} 0.3 mg.L^{-1} ; H_2O_2 10 mg.L^{-1}), al cabo de 3 horas de tratamiento, sin presentar diferencias significativas entre los distintos reactores.

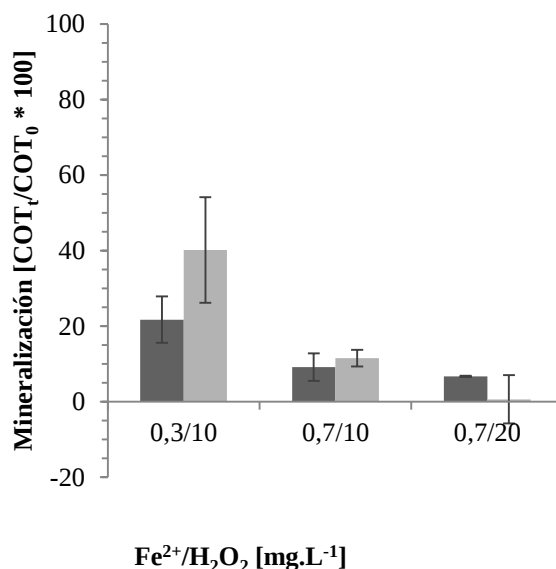


Figura 5. Mineralización del Resorcinol por el proceso foto-Fenton a pH 6.0 en reactores de Borosilicato (■) y PET (▒) usando 7.0 ppm de resorcinol y concentraciones de

$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ de 0.3/10, 0.7/10 and 0.7/20 mg.L^{-1} . La concentración inicial de COT fue de 4.0 mg.L^{-1}

La velocidad de degradación del resorcinol es mayor que la mineralización medida como la disminución en el COT, debido a que los ácidos y las especies generadas en el proceso de degradación de la molécula como el 4-hidroxibutenoico, 2-butenodioico, hidroxiacético, oxálico, entre otros (Lam, et al., 2005; Oturan, *et al.*, 2008), tienden a ser más resistentes a la oxidación por las especies reactivas de oxígeno. Estos ácidos en presencia de hierro forman complejos con gran estabilidad y resistencia al ataque por radicales hidroxilo. Por esta razón, las mayores concentraciones de reactivos fotocatalíticos que favorecen la producción de dichos radicales no necesariamente favorecen su mineralización. Por el contrario, los niveles bajos de reactivos como el hierro, que favorecen la transmitancia de la radiación, pueden facilitar la eliminación de estas sustancias, debido a su alta susceptibilidad a la foto-descarboxilación (García-Segura & Brilla, 2011; Buchanan, *et al.*, 2005). Así mismo, Buchanan et al. 2005, demostraron que las fracciones hidrofílicas de la materia orgánica natural presente en aguas de ríos, poseen menores velocidades de mineralización en comparación con la degradación, cuyas fracciones incluyen ácidos alifáticos de cadena corta, alcoholes, aldehídos, entre otras.

6.2 DESINFECCIÓN DE ESCHERICHIA COLI POR EL PROCESO FOTO-FENTON: EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE Fe^{2+} EN BOTELLAS DE VIDRIO Y TEREFTALATO DE POLIETILENO (PET)

Se evaluó la desinfección bacteriana mediante el proceso fotocatalítico con diferentes concentraciones de hierro (0.3 y 0.7 mg.L^{-1}) y H_2O_2 (10 y 20 mg.L^{-1}), obteniendo una desinfección completa a partir de una alta carga bacteriana ($9-\log_{10}$) a los 120 y 180 minutos de reacción, sin recrecimiento bacteriano en botellas de borosilicato y PET, respectivamente, empleando la concentración más alta de peróxido de hidrogeno (Figura 6).

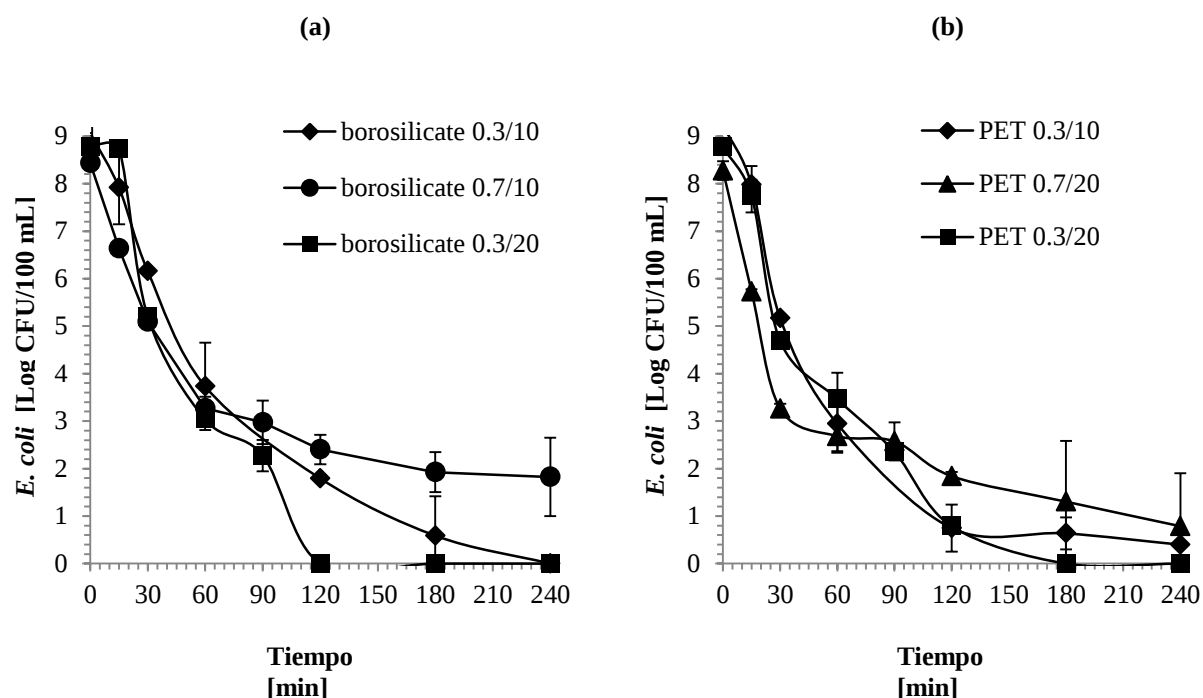
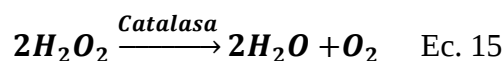


Figura 6. Desinfección bacteriana de *E. coli* durante el proceso fotocatalítico en reactores de borosilicato (a) y PET (b) usando concentraciones de $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ de 0.3/10 mg.L^{-1} (◆) 0.7/10 mg.L^{-1} (●) 0.3/20 mg.L^{-1} (■) and 0.7/20 mg.L^{-1} (▲). Todos los experimentos fueron realizados con un simulador de radiación solar de 500 W.m^{-2} y cada punto de la gráfica es el resultado del promedio de dos experimentos.

Los resultados obtenidos indican que la eficiencia en la inactivación bacteriana se ve incrementada en presencia de la mayor concentración de H_2O_2 , debido a la formación extracelular de $\bullet\text{OH}$ adicionales a los generados por las reacciones tipo Fenton o foto-Fenton (cuando hay presencia de luz). Así mismo, una mayor concentración de H_2O_2 , incrementa la posibilidad de generación de $\bullet\text{OH}$ intracelular, generando un aumento al estrés oxidativo que puede exceder la capacidad de defensa celular conllevando a la degradación de los sistema de defensa entre los que se encuentra la enzima catalasa encargada de eliminar el H_2O_2 intracelular (Ec. 15) (Cabiscol *et al.*, 2000). Cuando esto sucede, el $\bullet\text{OH}$ generado reacciona con el hierro libre o enlazado que se encuentra en proteínas de la membrana celular; generando modificaciones en las bases nucleicas y daños en el ADN celular. Los radicales hidroxilos son altamente tóxicos en la vida de la

célula bacteriana y en la actualidad no hay un mecanismo de defensa efectiva para la neutralización de este, una vez incide dentro de la célula (Sattler *et al.*, 2000).



Por su parte, a diferencia de lo observado en la degradación de resorcinol, en el proceso de desinfección bacteriana un incremento en la concentración del catalizador, disminuye la eficiencia de desinfección. Este hecho se debe a la formación de los acuohidroxi complejos del ion férrico los cuales incrementan al aumentar la concentración del catalizador, favoreciendo la formación de especies precipitadas o coloidales en el pH de trabajo (6.0 a 6.5) (McGuigan, *et al.*, 2012, Ndounla *et al.*, 2013). En la degradación de resorcinol, este factor no fue tan significativo debido a que la solución era completamente translúcida. Sin embargo, en los experimentos realizados con *E. coli*, este efecto contribuyó al aumento en la turbiedad de la solución generando dispersión de la luz y conllevando a una disminución en la eficiencia de desinfección bacteriana, cuyo efecto fue más notorio en botellas de PET.

De la anterior gráfica, también se observa que no hay una diferencia significativa en las cinéticas de desinfección bacteriana en ambos reactores empleados, a pesar de que el PET presenta una menor transmitancia (T) de la radiación entre 300-800 nm ($T \geq 85\%$) (Wegelin, *et al.*, 2001) en comparación con el borosilicato ($T \geq 90\%$) (Hartmann, *et al.*, 2010). Posiblemente, los diversos mecanismos de estrés oxidativo que actúan de forma simultánea o sinérgica durante el proceso foto-Fenton para la lograr la desinfección bacteriana (Malato, *et al.*, 2009; Spuhler, *et al.*, 2010) hacen poco significativo el aporte de las radiaciones entre 300-330 nm que son parcialmente transmitidas por el borosilicato y absorbidas por el PET, como es mostrado en los espectros de absorción UV/vis de los dos materiales en la figura 7.

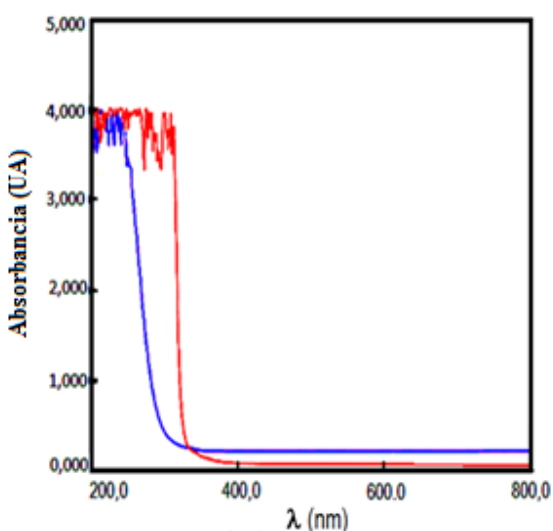


Figura 7. Espectro de absorción UV/vis de PET (—) y borosilicato (—).

6.2.1 ENSAYOS DE CONTROL PARA LA DESINFECCIÓN DE *ESCHERICHIA COLI*: EFECTO DE LA LUZ, LUZ-H₂O₂, LUZ-FE EN BOTELLAS DE VIDRIO Y BOROSILICATO

La Figura No. 8 muestra los resultados de los ensayos de control efectuados para evaluar el efecto de la luz, luz-H₂O₂ y Fenton en el proceso de inactivación bacteriana. Se observa que el proceso foto-Fenton es el que mayor aporte brinda en la inactivación bacteriana obteniendo desinfección completa sin recrecimiento bacteriano a los 120 y 180 minutos de reacción empleando botellas de borosilicato y PET respectivamente.

De la misma manera, se observa una influencia representativa de la luz sobre la inactivación de *E. coli*, esto debido, a que cuando las bacterias están en contacto con la luz, esta puede penetrar al interior celular, lo cual se puede explicar teniendo en cuenta la morfología de las bacterias, pues el citoplasma que es el componente en mayor proporción en la célula es incoloro y su índice de refracción (1.35-1.38) no difiere mucho al del agua (1.33), la radiación que entra a la célula bacteriana favorece la excitación de fotosensibilizadores endógenos (citocromo, flavina, triptófano y otros ácidos amino aromáticos) que pueden reaccionar con las biomoléculas o mayoritariamente con el oxígeno circundante para producir ROS, como el ¹O₂, O[•], HO₂[•], H₂O₂ o [•]OH, los cuales atacan las proteínas y los componentes de la membrana celular, generando reacciones de peroxidación

lipídica que conllevan a la inactivación celular (Sphuler et al. 2010). Así mismo, se favorece la liberación de hierro, debido al daño que ocasiona a algunas proteínas como la enterobactina o a la ferritina.

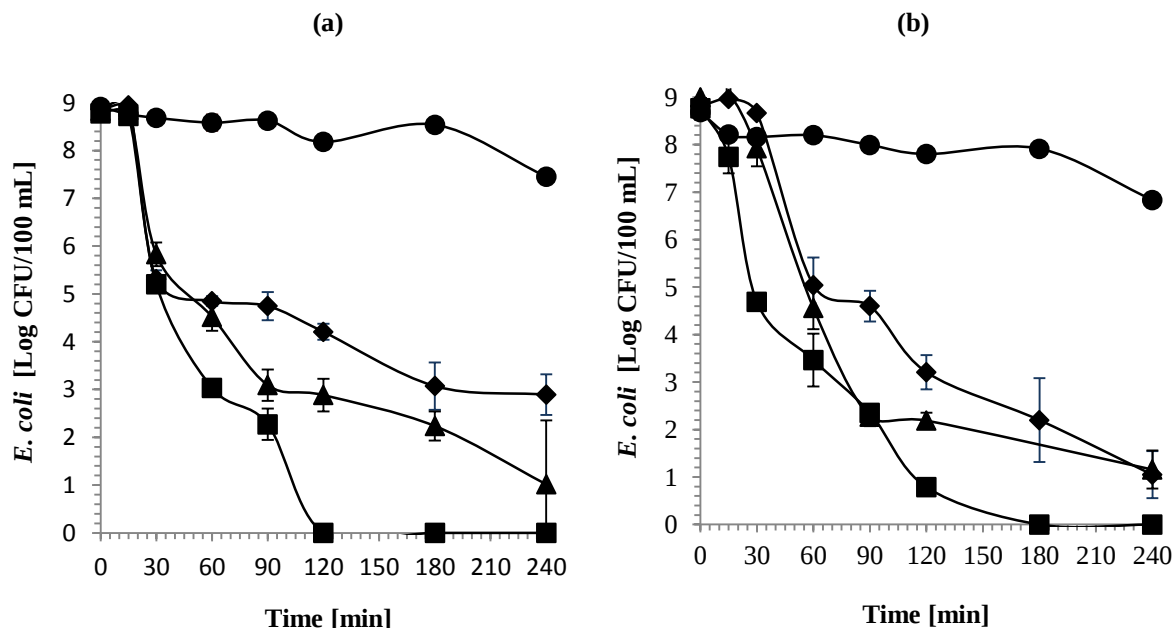
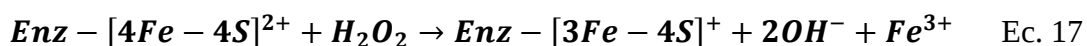
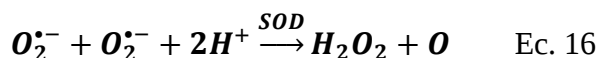


Figura 8. Controles de inactivación de *E. coli* a pH 6.0 in reactores de Borosilicato (a) y PET (b) por luz (♦), luz-peróxido (▲), Fenton (●) y foto-Fenton (■) usando $\text{Fe}^{2+} = 0.3 \text{ mg.L}^{-1}$ y $\text{H}_2\text{O}_2 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$. Todos los experimentos fueron realizados con un simulador de radiación solar de 500 W.m^{-2} y cada punto de la gráfica es el resultado del promedio de dos experimentos.

Finalmente, en la figura 8 también se observa un efecto sinérgico entre el H_2O_2 y la luz que conllevó a porcentajes de desinfección bacteriana del 88 y 87% empleando botellas de borosilicato y PET, respectivamente. Esto debido a que la presencia de la luz y el H_2O_2 en el hábitat extracelular genera una mayor permeabilidad en la membrana celular que induce a la producción de $\bullet\text{OH}$ a través de reacciones tipo Fenton y foto-Fenton dentro de la célula (Imlay, 2008).

Por el contrario, en ausencia de luz (proceso Fenton) no se observó un efecto bactericida, ya que la sinergia observada se debe a la capacidad que posee la radiación UVA para

inactivar fotónicamente sistemas enzimáticos como la catalasa y la superóxido dismutasa (SOD) que actúan como sistema de defensa contra el estrés oxidativo (Ec. 15 y 16). El anión radical superóxido $O_2^{\bullet-}$ y el H_2O_2 presente en el hábitat celular y que no son inactivados, son los responsables de la oxidación de los clúster de hierro [4Fe-4S] presentes en la célula, favoreciendo la liberación de hierro (Ec. 17) que con la sobrecarga de H_2O_2 en el hábitat intracelular generan un sistema catalítico que mejora la foto-inactivación (Ec. 18) (Imlay, 2003, Jang & Imlay, 2010).



Cabe mencionar que en los primeros 15 minutos de reacción se observó una velocidad de inactivación menor, debido a que el ataque por parte de las especies reactivas de oxígeno a la membrana celular no son lo suficientemente fuertes para producir la muerte bacteriana, debido a que los sistemas de auto-defensa de la célula protegen a la célula y la recuperan del daño causado, sin embargo, después de los 15 minutos la velocidad aumenta lo que se atribuye probablemente a un daño irreversible a los sistema de auto-defensa celular causado por la irradiación constante. (Rincón. & Pulgarín, 2003)

6.3 DESINFECCIÓN DE ESCHERICHIA COLI Y DEGRADACIÓN DE RESORCINOL POR EL PROCESO FOTO-FENTON: EFECTO DE LA PRESENCIA DE MATERIA ORÁNICA EN LA DESINFECCIÓN BACTERIANA.

En la figura 9 se observan los resultados obtenidos de desinfección de *E. coli* y la degradación simultanea de resorcinol, empleando el proceso foto-Fenton, con una concentración de Fe de 0.3 mg.L^{-1} , H_2O_2 de 10 mg.L^{-1} y resorcinol 7 mg.L^{-1} .

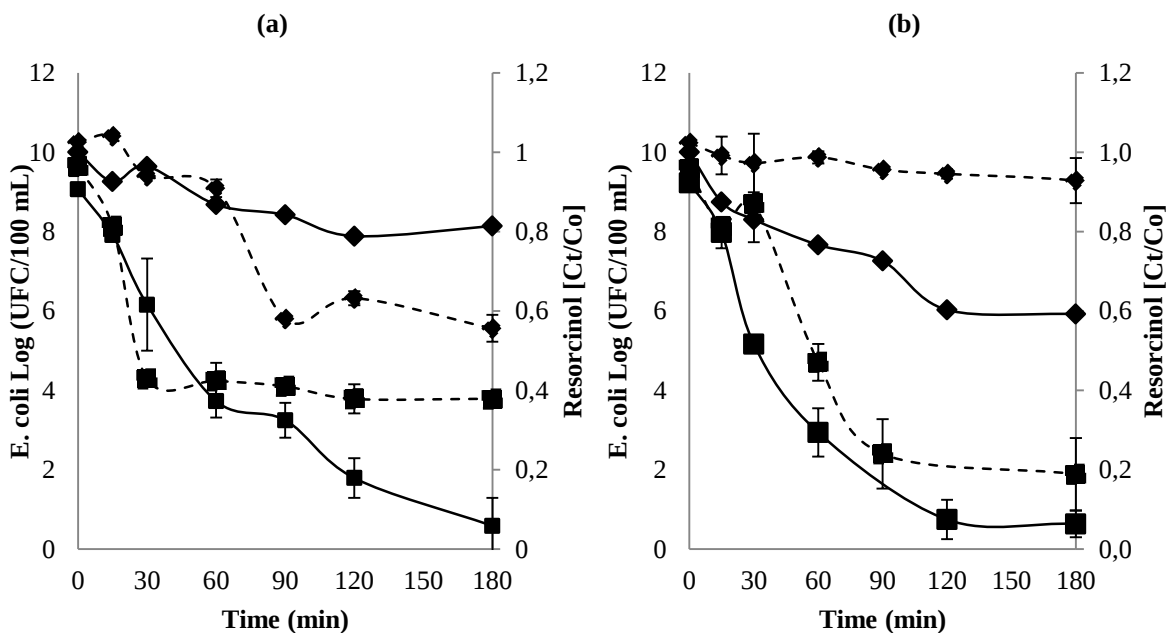
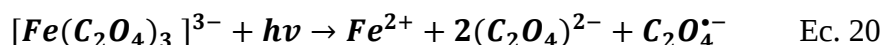
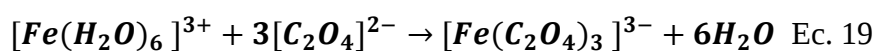
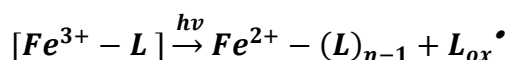


Figura 9: Degradación de resorcinol (◆) e inactivación de *E. coli* (■) individual (—) y simultáneamente (- - -) en botellas de borosilicato (a) y PET (b) empleando el proceso foto-Fenton a pH 6.0 usando Fe^{2+} 0.3 mg.L^{-1} , H_2O_2 10 mg.L^{-1} y Resorcinol 7.0 mg.L^{-1} . Todos los experimentos fueron realizados con un simulador de radiación solar de 500 W.m^{-2} y cada punto de la gráfica es el resultado del promedio de dos experimentos.

La inactivación bacteriana en presencia de compuestos dihidrobencénicos ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$) en botellas de borosilicato y PET, muestra una disminución en la eficiencia en la desinfección bacteriana en un tiempo final de tres horas de irradiación, posiblemente debido a la competencia generada por la degradación de materia orgánica o la inactivación de *E. coli*. Lo anterior, está en concordancia con investigaciones realizadas, donde sustancias como los isómeros de hidrobencenos (Rincón & Pulgarin, 2004), metanol (Cho, *et al.*, 2004) y azul de metileno (Marugán, *et al.*, 2010) mostraron un efecto negativo en la desinfección de agua contaminada con *E. coli* por tratamiento fotocatalítico con TiO_2 .

Sin embargo, cabe mencionar que en los primeros 30 minutos de reacción en botellas de borosilicato, se observa una fuerte inactivación de aproximadamente 5- Log_{10} con respecto a

la carga bacteriana inicial, lo cual, posiblemente se debe a que los intermediarios de degradación generados por la mineralización de resorcinol como los oxalatos, entran a la esfera de coordinación con el Fe^{3+} , formando complejos fotoactivos con este catión; los cuales tiene un alto coeficiente de absorción molar en la región UVA y luz visible, conllevando a la generación de Fe^{2+} (Ec. 19 y 20) y a la formación de ligandos radicales por reacciones de transferencia de carga metal-ligando (Feng & Nansheng, 2000, Barona, *et al.*, 2015).



Así, el Fe^{2+} y los radicales generados conllevan a la generación de ROS que según lo explicado anteriormente, atacan la membrana celular iniciando una serie reacciones de peroxidación lipídica que mejora la permeabilidad de la membrana y la formación de reacciones tipo Fenton. Esto significa que la inactivación de la *E. coli* está directamente relacionada con la fotorreactividad de los intermediarios formados por la oxidación de dihidroxibencenos, los cuales juegan un papel sinérgico en el proceso de inactivación (Rincón, *et al.*, 2001).

Estos resultados se confirman mediante la determinación del hierro soluble, el cual es mayor en ausencia de resorcinol, debido a que en presencia de este, se favorece la oxidación de los iones ferrosos para la formación de los complejos fotoactivos con el ion férrico que conllevan a una inactivación bacteriana.

Después de los 30 minutos de fototratamiento, la inactivación de bacterias se vuelve extremadamente lenta debido a la competencia de las bacterias con las moléculas de resorcinol o subproductos de la degradación por los radicales (Marugán, *et al.*, 2010). Adicionalmente, los Isómeros dihidroxibenceno protegen las bacterias de la irradiación UV, ya que filtran parte de la radiación que pueden atacar a las bacterias.

Finalmente, para las botellas de PET, se obtuvo una disminución en la desinfección bacteriana del 79% (7-Log₁₀) en presencia de resorcinol. Aunque este comportamiento no era el esperado, teniendo en cuenta las características del material y lo explicado anteriormente en los experimentos individuales, se observa, que probablemente las botellas sufrieron un proceso de envejecimiento dado por el reúso continuo en el que fue sometido el reactor, que en presencia de los agentes oxidantes como los radicales generados en el proceso foto-Fenton contribuye a la solubilidad del hierro y a la formación de otros radicales que pueden favorecer el proceso de oxidación de contaminantes.

Por su parte, en la degradación de resorcinol, no hubo una disminución significativa, estos resultados se comprueban al observar que el consumo de peróxido fue mínimo, lo cual está correlacionado con la fracción de iones ferrosos en solución y consecuentemente con la producción de radicales hidroxilo en el proceso foto-Fenton (Figura 10). Cabe mencionar, que la cinética de degradación de resorcinol fue más lenta, comparada con la desinfección, debido a la presencia de otras especies, y otros efectos sinérgicos que contribuyeron al incremento en la velocidad de desinfección de los microorganismos.

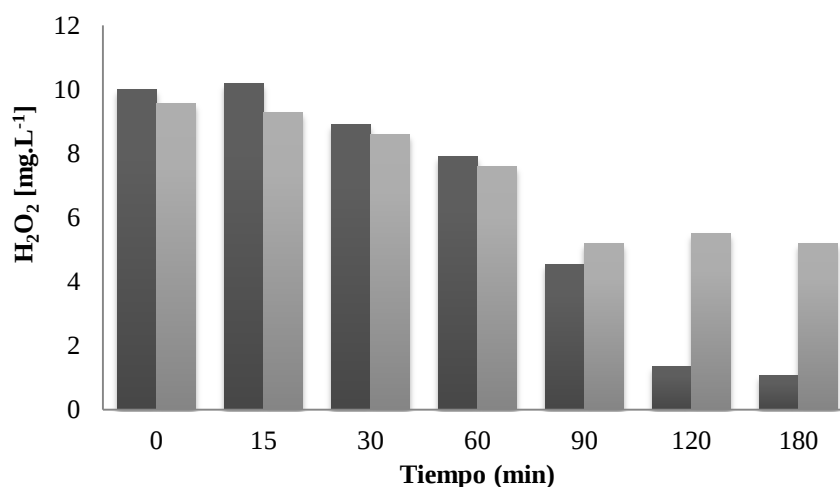


Figura 10. Evolución del consumo de H₂O₂ en el proceso foto-Fenton a pH 6.0 en reactores de Borosilicato (■) y PET (□) usando 7.0 ppm de resorcinol, concentración bacteriana de 9 UFC/100 mL y concentraciones de Fe²⁺/H₂O₂ de 0.3/10. Todos los experimentos fueron realizados con un simulador de radiación solar de 500 W.m⁻² y cada punto de la gráfica es el resultado del promedio de dos experimentos.

Para complementar la explicación del efecto de desinfección microbiana en botellas de PET, la figura 11 muestra un esquema de degradación termo-oxidativa presentado por Romao y colaboradores (2009), el cual puede darse en el PET a altas temperaturas y en presencia de oxígeno. Este proceso es facilitado por la presencia de unidades de dietilenglicol en la estructura polimérica. Dichas unidades, utilizadas como co-monómeros en la fabricación de este plástico para dar mayor flexibilidad al material, generan sitios lábiles susceptibles al ataque por radicales. De acuerdo con esto, es factible que un proceso similar tenga lugar en presencia de los diferentes radicales, entre ellos el $\text{HO}^\bullet$, que son generados durante el proceso foto-catalítico. Como se observa en la figura 11, el ataque oxidativo sobre las unidades de dietilenglicol (1) puede generar hidroperóxidos que por descomposición liberan radicales hidroxilo y forman alcoxiradicales en la cadena polimérica (2). Aunque estos radicales pueden contribuir inicialmente a la oxidación de contaminantes, el sometimiento continuo del reactor a este proceso podría terminar en la liberación de compuestos orgánicos desde el material hacia el agua foto-tratada (Romao, *et al.*, 2009)

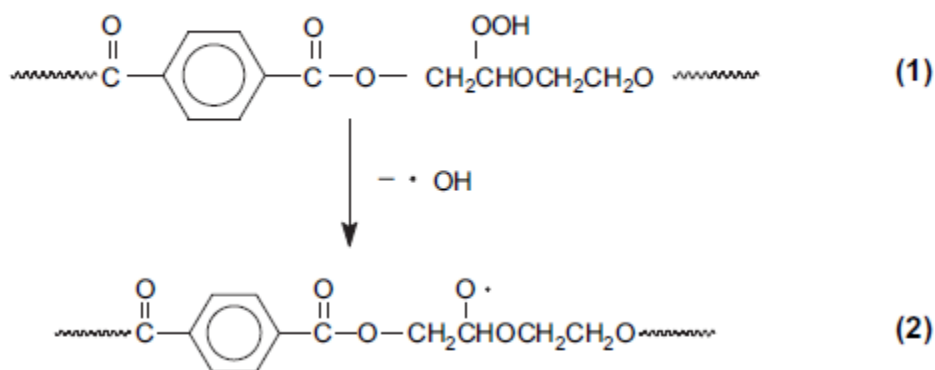


Figura 11. Mecanismos de degradación termo-oxidativa por las unidades del dietilenglicol.

Figura tomada de Romao, *et al.*, 2009

6.4 DEGRADACIÓN DE RESORCINOL E INACTIVACIÓN BACTERIANA POR EL PROCESO FOTO-FENTON: EFECTO DE LA CONFIGURACIÓN DEL REACTOR FOTOCATALÍTICO (MINICPC)

La figura 12 muestra los resultados obtenidos en la degradación de resorcinol e inactivación de *E. coli*, donde se muestra que el cambio en la configuración del reactor disminuye la eficiencia de inactivación bacteriana, comparado con los reactores de PET y borosilicato.

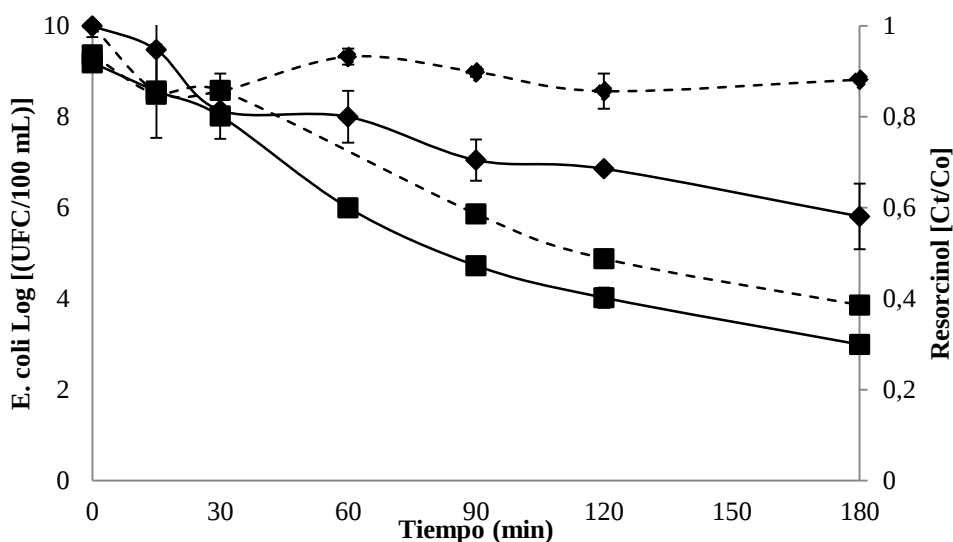


Figura 12: Degradación de resorcinol (◆) e inactivación de *E. coli* (■) individual (—) y simultáneamente (- - -) en reactores MINICPC empleando el proceso foto-Fenton a pH 6.0 usando Fe^{2+} 0.3 mg.L^{-1} , H_2O_2 10 mg.L^{-1} y Resorcinol 7.0 mg.L^{-1} . Todos los experimentos fueron realizados con un simulador de radiación solar de 500 W.m^{-2} y cada punto de la gráfica es el resultado del promedio de dos experimentos.

El reactor empleado constaba de una superficie reflectante con una irradiación no continua, donde la solución recirculaba por un reservorio no iluminado hacia la parte iluminada que se encontraba dentro del simulador de luz solar. El proceso de recirculación por la parte oscura ocasionaba en las bacterias una reactivación, incrementando el tiempo necesario para la inactivación bacteriana. Los resultados obtenidos están en concordancia con los mostrados por Rincón & Pulgarín en el 2003, donde se observa una disminución en la

eficiencia de inactivación cuando a la muestras que contenían *E. coli* se sometieron a oscuridad por 40 segundos en distintos periodos de tiempo.

La capacidad de reactivación depende, en gran medida, del tipo de daño UV provocado y del nivel de organización biológica del microorganismo. El mecanismo de reparación no es universal y no existen características bien definidas que determinen qué especies pueden repararse a sí mismas y cuáles no. En la fotorreactivación, la reparación se lleva a cabo por una enzima denominada fotoliasa, que revierte el daño provocado por el UV, mientras que en el caso de la reparación a oscuras, se produce mediante una compleja combinación de más de una docena de enzimas. Para comenzar la reactivación (tanto a la luz como a oscuras), estas enzimas primero deben ser activadas por una fuente de energía; en la fotorreactivación esta energía es suministrada por luz visible (300-500 nm) y en la reparación a oscuras, proviene de nutrientes dentro de la célula. En ambos casos, la reactivación se logra mediante enzimas que reparan el ADN dañado y que permiten que el proceso de replicación vuelva a comenzar. Las cepas más comunes de *E.coli* contienen alrededor de 20 enzimas de fotoliasa, capaces de reparar hasta cinco dímeros de timina por minuto cada una, esto significa que, en una sola célula, pueden repararse hasta 100 dímeros por minuto (Thompson, *et al.*, 2002). Lo anterior se comprueba en el ensayo Luz-Bacteria-Resorcinol (Figura 13), en donde no hubo ningún aporte a la inactivación bacteriana observándose un contribución significativa de la reparación a oscuras debido a los procesos de reactivación ya mencionados. A diferencia de lo observado en las botellas de borosilicato y PET, las cuales no tenían un mecanismo de recirculación y cuyos porcentajes de inactivación oscilan en 67%.

Por otra parte, a diferencia de lo observado con los otros reactores empleados, en los miniCPC no hay diferencia significativa en la cinética de desinfección cuando hay presencia o ausencia de resorcinol, se observa una disminución en la eficiencia de inactivación bacteriana, dando como resultado una disminución de 5-Log, con respecto a la concentración bacteriana inicial. Esto se explica, si se tiene en cuenta que la materia orgánica en presencia de luz puede actuar como un fotosensibilizador y generar procesos

fotoquímicos para la producción de ROS, según se explicó anteriormente. De esta forma, es posible, que a pesar de que haya una menor fotosensibilización de componentes celulares en las bacterias puede haber fotosensibilización de los complejos fotoactivos con el resorcinol, lo cual favorece la desinfección y por esto se presenta una disminución de la carga bacteriana inicial.

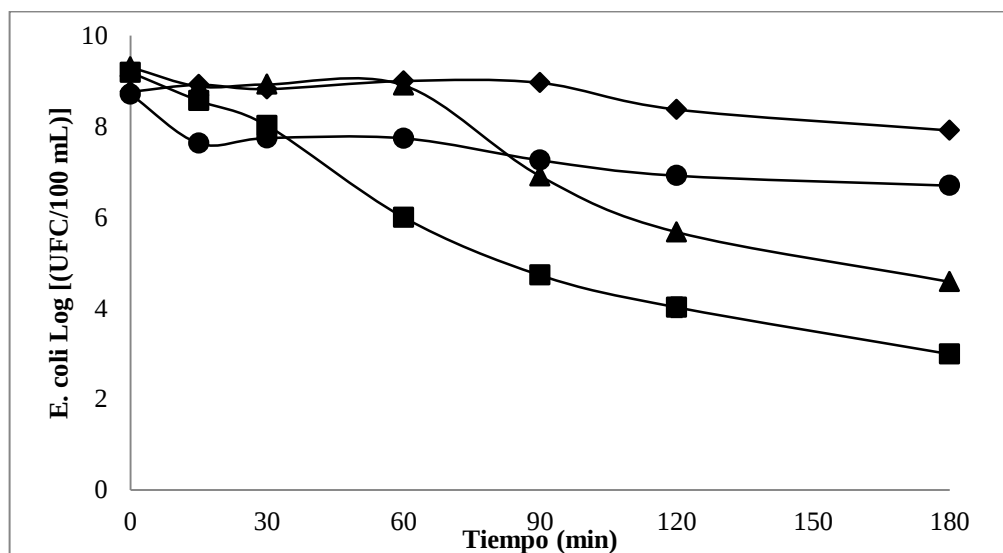


Figura 13. Controles de inactivación de *E. coli* a pH 6.0 in reactores de miniCPC (por luz (◆), luz-peróxido (▲), Fenton (●) y foto-Fenton (■) usando $\text{Fe}^{2+} = 0.3 \text{ mg.L}^{-1}$ y $\text{H}_2\text{O}_2 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$. Todos los experimentos fueron realizados con un simulador de radiación solar de 500 W.m^{-2} y cada punto de la gráfica es el resultado del promedio de dos experimentos.

Finalmente en la Figura 13, se observa que la presencia de Luz- H_2O_2 en la primera hora de tratamiento no tiene ninguna influencia por los procesos de reactivación celular explicados anteriormente. Sin embargo, el origen de la inactivación después de los 60 minutos de tratamiento, se podría explicar si se tiene en cuenta que el H_2O_2 es una molécula meta estable de alto potencial redox (1,77 V) (Drogui, *et al.*, 2001), presente en el hábitat extracelular que penetra en las membranas y se difunde en las células. Una sobrecarga intracelular de H_2O_2 aumenta la posibilidad de generación de $\bullet\text{OH}$ a través de la reacción Fenton intracelular.

6.5 EVALUACIÓN DE LA DESINFECCIÓN MICROBIANA EMPLEADO UNA FUENTE REAL DE AGUA EN BOTELLAS DE BOROSILICATO Y REACTOR CPC.

Para evaluar la eficiencia de la desinfección microbiana se emplearon botellas de borosilicato y reactor CPC, no se emplearon botellas de PET, debido a que los resultados obtenidos en esta investigación mostraron una posible liberación de sustancias, que para efectos de aplicación a zonas rurales no es viable.

La muestra real de agua fue obtenida de un muestreo representativo realizado en el RIO PANCE, cuyas condiciones iniciales de iones, *E. coli*, pH, turbiedad, Carbono orgánico total y oxígeno disuelto, se encuentran especificados en la tabla No. 12.

Tabla No. 12. Parámetros fisicoquímicos iniciales del agua de RIO PANCE para los ensayos en CPC y botellas de vidrio.

TECNICA	PARAMETROS	INICIAL CPC	INICIAL BOTELLAS VIDRIO
D888C	pH	7,8	7,2
D7315 ASTM	Turbiedad NTU	8,40	2,58
SM2310B	TOC (mg/L C)	4,220	1,250
SM3111B	Fe TOTAL(ppm)	0,120	0,160
KITS 931-241 AWACROM	Nitrato (mg NO ₃ -/L)	3,000	1,889
SM4500 P-D	Fosfato	0,108	NC
D888C	Conductividad (μ s/cm)	68	36
KITS DUREZA TOTAL MERC (Método Volumétrico)	Dureza Total(mg /L CaCO ₃)	34	19

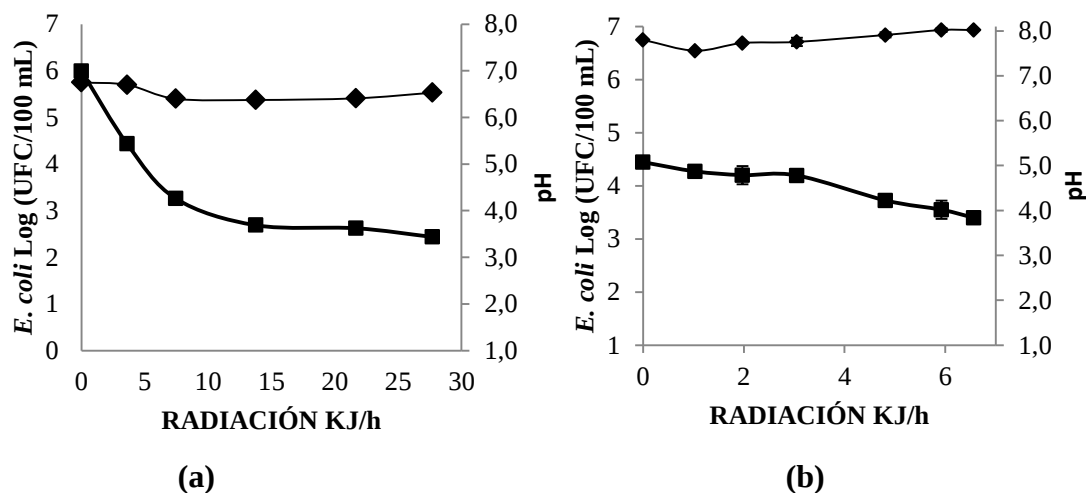


Figura 14. Inactivación de *E. coli* en agua del rio pance empleando botellas de borosilicato (a) y reactores CPC (b) usando el hierro presente en las aguas y una concentración de $\text{H}_2\text{O}_2 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$. Todos los experimentos fueron realizados con radiación solar y cada grafica es el resultado del promedio de dos experimentos.

La figura 14 muestra los resultados obtenidos al aplicar el proceso foto-Fenton con muestra real de agua, la poca desinfección alcanzada en la matriz real pudo presentarse a causa de los componentes suspendidos en el agua responsables de la turbidez que reduce transmisión de la radiación. Esta turbidez generada por la presencia de iones (NO_3^-), material orgánico, virus, algas y partículas muy finamente divididas interfiere con el proceso de desinfección afectando también el proceso de foto-reducción del Fe ya que disminuye la penetración de la luz y consecuentemente limita la interacción entre la luz ultravioleta y la bacteria (Kehoe, *et al*, 2001).

En los ensayos realizados en botellas de borosilicato se observó una disminución de 3-Log a una radiación de aproximadamente 30 W.h/m^2 , a diferencia de lo observado en los reactores CPC donde a esta misma radiación no se observa una disminución significativa. Como se explicó anteriormente los microorganismos pueden reanudar su crecimiento si hay condiciones favorables, posiblemente el sometimientos de los microorganismos a periodos de oscuridad como los presentados en los reactores CPC por las tuberías y los tanques de recirculación favorece la reactivación de las células bacterianas, además las condiciones

climáticas no permitieron que la irradiación fuera constante, ya que en ocasiones la presencia de nubes por periodos de tiempo prolongados, provocaran que la intensidad de la radiación fuera variable permitiendo en este tiempo la reparación de las bacterias que han sido dañadas. Por lo tanto, es posible la replicación de las células cultivables restantes, haciendo que se establezca un equilibrio en el proceso de muerte y división bacteriana el cual genera que sea estable la concentración de bacterias durante el tiempo de análisis.

Otra posible explicación en la disminución de la eficiencia del reactor CPC comparado con el reactor de vidrio, puede deberse a una mayor concentración en los parámetros fisicoquímicos como se representa en la tabla No. 12, esto debido a que en los días de muestreo la condición climática de la ciudad era lluvioso, incrementado la presencia de la materia orgánica y disminuyendo la eficiencia en la desinfección por efectos de turbiedad.

7. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

- Se demostró que el proceso foto-Fenton utilizando mínimas concentraciones de hierro, H_2O_2 y pH 6, permite obtener una disminución considerable en la concentración inicial de la bacteria *E.coli* ya sea de manera individual o en presencia de materia orgánica natural. No obstante, realizando la mezcla no se logra una desinfección completa, por lo que este método solo podría plantearse como una alternativa complementaria a procesos de potabilización de agua.
- Se llevó a cabo un estudio experimental sobre el efecto del resorcinol (MON) en la eficiencia del proceso foto-Fenton a pH 6-7 para la desinfección de agua contaminada con *E. coli*. La presencia de resorcinol disminuyó la eficiencia de la inactivación bacteriana en reactores de borosilicato, PET y miniCPC, por la competencia generada hacia los radicales hidroxilo producidos durante el proceso fotocatalítico.
- Se determinó que el reactor de borosilicato resultó ser más eficiente con respecto a la inactivación y degradación de resorcinol en comparación con los reactores de PET y miniCPC.
- Se observó una gran contribución del proceso foto-Fenton para la degradación de la materia orgánica e inactivación de *E.coli*, en los tres tipos de reactores empleados, en comparación con los controles Luz- H_2O_2 , luz y Fenton, debido al efecto sinérgico entre el hierro, el peróxido y la luz que conduce a la formación de especies reactivas de oxígeno.
- Se determinó que los reactores con recirculación y zonas oscuras afectan la velocidad de inactivación de *E. coli*, debido a los procesos de reactivación celular que genera un recrecimiento bacteriano y por ende una disminución en la eficiencia de la desinfección.
- Los resultados obtenidos muestran que el incremento en la concentración del catalizador y el oxidante mejora la degradación de resorcinol debido a la mayor

producción de radicales hidroxilo que conllevan a la hidroxilación del anillo aromático, lo que genera intermediarios hidroquinónicos que permiten también la regeneración del Fe^{2+} en solución mediante reacciones de óxido-reducción, favoreciendo el desarrollo continuo del ciclo fotocatalítico.

- Se determinó que la eficiencia en la desinfección de *E.coli* con el proceso foto-Fenton, empleando reactor de borosilicato y CPC en agua del río PANCE disminuye por la presencia de iones y materia orgánica que aumentan la turbiedad del agua.
- A diferencia de lo observado con el resorcinol, un incremento en la concentración del catalizador disminuye la eficiencia de inactivación bacteriana, debido al incremento de la turbiedad, lo que disminuye la absorción de la radiación en el medio de solución.
- Se observó, que el reactor PET mostró unos valores de inactivación bacteriana y degradación de resorcinol bastante promisorios, sin embargo, es necesario realizar una evaluación toxicológica de la liberación de sustancias dentro del agua y la exposición de la radiación de este tipo de material, para determinar su estabilidad ante el reúso, de tal forma que se pueda garantizar la calidad del agua foto-tratada.
- Se debe realizar estudios a escala piloto para evaluar la desinfección mediante el proceso foto-Fenton con matrices de agua real dopada con hierro que involucren diversas fuentes de materia orgánica y diferentes tipos de microorganismos.
- Se debe realizar estudios toxicológicos del agua foto-tratada para evaluar la eficiencia de este proceso como metodología de potabilización de agua, ya que este proceso puede contribuir a mediano plazo en el mejoramiento de la calidad de vida de las comunidades rurales colombianas, permitiendo una mayor disponibilidad y sostenibilidad en la obtención de agua potable segura. Así como también, en la generación de conocimientos sobre los PAOs para la potabilización de aguas a bajo costo.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BABA, Y., YATAGAI, T., HARADA, T. & KAWASE, Y. (2015) Hydroxyl radical generation in the photo-Fenton process: Effects of carboxylic acids on iron redox cycling. *Chemical Engineering Journal*, 277, 229-241.
- BARONA, J.F., MORALES, D.F., GONZÁLEZ-BAHAMÓN, L.F., PULGARÍN, C. & BENÍTEZ, L.N. (2015) Shift from heterogeneous to homogeneous catalysis during resorcinol degradation using the solar photo-Fenton process initiated at circumneutral pH. *Applied Catalysis B: Environmental*, 165, 620-627.
- BAUER, R., WALDNER, G., FALLMANN, H., HAGER, S., KLARE, M., KRUTZLER, T., MALATO, S. & MALETZKY, P. (1999) The photo-Fenton reaction and the TiO₂/UV process for waste water treatment novel developments. *Catalysis Today*, 53, 131-144.
- BISCARDI, D., MONARCA, S., DE FUSCO, R., SENATORE, F., POLI, P., BUSCHINI, A., ROSSI, C. & ZANI, C. (2003) Evaluation of the migration of mutagens/carcinogens from PET bottles into mineral water by Tradescantia/micronuclei test, Comet assay on leukocytes and GC/MS. *Science of the Total Environment*, 302, 101-108.
- BLANCO, J., MALATO, S., ESTRADA, C., BANDALA, E., GELOVER, S. & LEAL, T. (2004) Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. *Diseño de Reactores para fotocatálisis, evaluación comparativa de las distintas opciones*, 243-266.
- BOYLE, M., SICHEL, C., FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P., ARIAS-QUIROZ, G.B., IRIARTE-PUNA, M., MERCADO, A., UBOMBA-JASWA, E. & MCGUIGAN, K.G. (2008) Bactericidal effect of solar water disinfection under real sunlight conditions. *Applied and environmental microbiology*, 74, 2997-3001.
- BUCHANAN, W., RODDICK, F., PORTER, N. & DRIKAS, M. (2005) Fractionation of UV and VUV pretreated natural organic matter from drinking water. *Environmental science & technology*, 39, 4647-4654.

CABISCOL, E., TAMARIT, J. & ROS, J. (2000) Oxidative stress in bacteria and protein damage by reactive oxygen species. *International Microbiology*, 3, 3-8.

CERETTI, E., ZANI, C., ZERBINI, I., GUZZELLA, L., SCAGLIA, M., BERNA, V., DONATO, F., MONARCA, S. & FERETTI, D. (2010) Comparative assessment of genotoxicity of mineral water packed in polyethylene terephthalate (PET) and glass bottles. *Water research*, 44, 1462-1470.

CHO, M., LEE, Y., CHUNG, H. & YOON, J. (2004) Inactivation of *Escherichia coli* by photochemical reaction of ferrioxalate at slightly acidic and near-neutral pHs. *Applied and environmental microbiology*, 70, 1129-1134.

COMNINELLIS, C., KAPALKA, A., MALATO, S., PARSONS, S.A., POULIOS, I. & MANTZAVINOS, D. (2008) Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83, 769-776.

CRIADO, M.V., PINTO, V.E.F.N., BADESSARI, A. & CABRAL, D. (2005) Conditions that regulate the growth of moulds inoculated into bottled mineral water. *International journal of food microbiology*, 99, 343-349.

DROGUI, P., ELMALEH, S., RUMEAU, M., BERNARD, C. & RAMBAUD, A. (2001) Oxidising and disinfecting by hydrogen peroxide produced in a two-electrode cell. *Water research*, 35, 3235-3241.

DUFFY, E.F., AL TOUATI, F., KEHOE, S.C., MCLOUGHLIN, O.A., GILL, L.W., GERNJAK, W., OLLER, I., MALDONADO, M.I., MALATO, S. & CASSIDY, J. (2004) A novel TiO₂-assisted solar photocatalytic batch-process disinfection reactor for the treatment of biological and chemical contaminants in domestic drinking water in developing countries. *Solar Energy*, 77, 649-655.

FECHINE, G. J. M., RABELLO, M. S., MAIOR, R. M. S. & CATALANI, L. H. (2004) Surface characterization of photodegraded poly (ethylene terephthalate). The effect of ultraviolet absorbers. *Polymer*, 45, 2303-2308.

FENG, W. & NANSHENG, D. (2000) Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview. *Chemosphere*, 41, 1137-1147.

FISHER, M. B., IRIARTE, M. & NELSON, K.L. (2012) Solar water disinfection (SODIS) of *Escherichia coli*, *Enterococcus* spp., and MS2 coliphage: effects of additives and alternative container materials. *Water research*, 46, 1745-1754.

GALLARD, H. & DE LAAT, J. (2000) Kinetic modelling of Fe (III)/H₂O₂ oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound. *Water research*, 34, 3107-3116.

GARCÍA-FERNÁNDEZ, I., POLO-LÓPEZ, M.I., OLLER, I. & FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P. (2012) Bacteria and fungi inactivation using Fe³⁺/sunlight, H₂O₂/sunlight and near neutral photo-Fenton: A comparative study. *Applied Catalysis B: Environmental*, 121, 20-29.

GARCIA-SEGURA, S. & BRILLAS, E. (2011) Mineralization of the recalcitrant oxalic and oxamic acids by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode. *Water research*, 45, 2975-2984.

GLAZE, W. H., KANG, J.-W. & CHAPIN, D. H. (1987) The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Science and Technology*, 9, 335-352.

GONZÁLEZ-BAHAMÓN, L.F., MAZILLE, F., BENÍTEZ, L.N. & PULGARÍN, C. (2011) Photo-Fenton degradation of resorcinol mediated by catalysts based on iron species supported on polymers. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 217, 201-206.

GOODSELL, D.S. (2001) The molecular perspective: ultraviolet light and pyrimidine dimers. *The Oncologist*, 6, 298-299.

HARTMANN, P., JEDAMZIK, R., REICHEL, S. & SCHREDER, B. (2010) Optical glass and glass ceramic historical aspects and recent developments: a Schott view. *Applied Optics*, 49, D157-D176.

HELALI, S., POLO-LÓPEZ, M. I., FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P., OHTANI, B., AMANO, F., MALATO, S. & GUILLARD, C. (2014) Solar photocatalysis: A green technology for E. coli contaminated water disinfection. Effect of concentration and different types of suspended catalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 276, 31-40.

IMLAY, J. A. (2008) Cellular defenses against superoxide and hydrogen peroxide. *Annual review of biochemistry*, 77, 755.

IMLAY, J.A. (2003) Pathways of oxidative damage. *Annual Reviews in Microbiology*, 57, 395-418.

JAIN, A., LODHA, S., PUNJABI, P.B., SHARMA, V.K. & AMETA, S.C. (2009) A study of catalytic behaviour of aromatic additives on the photo-Fenton degradation of phenol red. *Journal of Chemical Sciences*, 121, 1027-1034.

JANG, S. & IMLAY, J. A. (2010) Hydrogen peroxide inactivates the Escherichia coli Isc iron-sulphur assembly system, and OxyR induces the Suf system to compensate. *Molecular microbiology*, 78, 1448-1467.

K. PACHECO, WATT, A.S. & TURCHI, C.S. (Washington, D.C., 4-8 abril 1993) Proceedings of ASME/ASES Joint Solar Energy Conference.

KEHOE, S. C., JOYCE, T. M., IBRAHIM, P., GILLESPIE, J. B., SHAHAR, R. A. & MCGUIGAN, K. G. (2001) Effect of agitation, turbidity, aluminium foil reflectors and container volume on the inactivation efficiency of batch-process solar disinfectors. *Water research*, 35, 1061-1065.

LAM, S.W., CHIANG, K., LIM, T.M., AMAL, R. & LOW, G.C. (2005) Effect of charge trapping species of cupric ions on the photocatalytic oxidation of resorcinol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 55, 123-132.

LAWRIE, K., MILLS, A., FIGUEREDO-FERNÁNDEZ, M., GUTIÉRREZ-ALFARO, S., MANZANO, M. & SALADIN, M. (2015) UV dosimetry for solar water disinfection (SODIS) carried out in different plastic bottles and bags. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 208, 608-615.

MALATO, S., BLANCO, J.N., VIDAL, A. & RICHTER, C. (2002) Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. *Applied Catalysis B: Environmental*, 37, 1-15.

MALATO, S., FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P., MALDONADO, M.I., BLANCO, J. & GERNJAK, W. (2009) Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147, 1-59.

MARUGÁN, J., VAN GRIEKEN, R., PABLOS, C. & SORDO, C. (2010) Analogies and differences between photocatalytic oxidation of chemicals and photocatalytic inactivation of microorganisms. *Water research*, 44, 789-796.

MÄUSEZAHN, D., CHRISTEN, A., PACHECO, G.D., TELLEZ, F.A., IRIARTE, M., ZAPATA, M.E., CEVALLOS, M., HATTENDORF, J., CATTANEO, M.D. & ARNOLD, B. (2009) Solar drinking water disinfection (SODIS) to reduce childhood diarrhoea in rural Bolivia: a cluster-randomized, controlled trial. *PLoS medicine*, 6, 1-13.

McGUIGAN, K.G., CONROY, R.M., MOSLER, H.J., DU PREEZ, M., UBOMBA-JASWA, E. & FERNANDEZ-IBÁÑEZ, P. (2012) Solar water disinfection (SODIS): A review from bench-top to roof-top. *Journal of hazardous materials*, 235, 29-46.

McGUIGAN, K.G., JOYCE, T.M., CONROY, R.M., GILLESPIE, J.B. & ELMORE-MEEGAN, M. (1998) Solar disinfection of drinking water contained in transparent plastic

bottles: characterizing the bacterial inactivation process. *Journal of applied microbiology*, 84, 1138-1148.

MENDOZA-MARÍN, C., OSORIO, P. & BENÍTEZ, N. (2010) Decontamination of industrial wastewater from sugarcane crops by combining solar photo-Fenton and biological treatments. *Journal of hazardous materials*, 177, 851-855.

Ministerio de la protección social, Ambiente, Vivienda y desarrollo territorial. (2007). República de Colombia. Decreto 1575 de 2007 (Resolución 2115 de 2007), Por el cual se establece el Sistema para la Protección y Control de la Calidad del Agua para Consumo Humano. Bogotá D.C.

MONCAYO-LASSO, A., PULGARÍN, C. & BENÍTEZ, N. (2008) Degradation of DBPs' precursors in river water before and after slow sand filtration by photo-Fenton process at pH 5 in a solar CPC reactor. *Water research*, 42, 4125-4132.

MONCAYO-LASSO, A., RINCON, A.-G., PULGARIN, C. & BENÍTEZ, N. (2012) Significant decrease of THMs generated during chlorination of river water by previous photo-Fenton treatment at near neutral pH. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 229, 46-52.

MONCAYO-LASSO, A., SANABRIA, J., PULGARIN, C. & BENÍTEZ, N. (2009) Simultaneous E. coli inactivation and NOM degradation in river water via photo-Fenton process at natural pH in solar CPC reactor. A new way for enhancing solar disinfection of natural water. *Chemosphere*, 77, 296-300.

NDOUNLA, J., SPUHLER, D., KENFACK, S., WÉTHÉ, J. & PULGARIN, C. (2013) Inactivation by solar photo-Fenton in pet bottles of wild enteric bacteria of natural well water: Absence of re-growth after one week of subsequent storage. *Applied Catalysis B: Environmental*, 129, 309-317.

- NIETO-JUÁREZ, J.I., PIERZCHLA, K., SIENKIEWICZ, A. & KOHN, T. (2010) Inactivation of MS2 coliphage in Fenton and Fenton-like systems: role of transition metals, hydrogen peroxide and sunlight. *Environmental science & technology*, 44, 3351-3356.
- OTURAN, M.A., PIMENTEL, M., OTURAN, N. & SIRÉS, I. (2008) Reaction sequence for the mineralization of the short-chain carboxylic acids usually formed upon cleavage of aromatics during electrochemical Fenton treatment. *Electrochimica Acta*, 54, 173-182.
- RINCÓN, A. G. & PULGARIN, C. (2003) Photocatalytical inactivation of E. coli: effect of (continuous-intermittent) light intensity and of (suspended-fixed) TiO₂ concentration. *Applied Catalysis B: Environmental*, 44, 263-284.
- RINCÓN, A.-G. & PULGARIN, C. (2004) Field solar E. coli inactivation in the absence and presence of TiO₂: is UV solar dose an appropriate parameter for standardization of water solar disinfection? *Solar Energy*, 77, 635-648.
- RINCÓN, A.-G. & PULGARIN, C. (2006) Comparative evaluation of Fe³⁺ and TiO₂ photoassisted processes in solar photocatalytic disinfection of water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 63, 222-231.
- RINCÓN, A.-G. & PULGARIN, C. (2007) Fe³⁺ and TiO₂ 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.
- RINCÓN, A.G., PULGARIN, C., ADLER, N. & PERINGER, P. (2001) Interaction between E. coli inactivation and DBP - precursors-dihydroxybenzene isomers - in the photocatalytic process of drinking-water disinfection with TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 139, 233-241.
- ROMAO, W., FRANCO, M. F., CORILO, Y. E., EBERLIN, M. N., SPINACE, M. A. S. & DE PAOLI, M.-A. (2009) Poly (ethylene terephthalate) thermo-mechanical and thermo-oxidative degradation mechanisms. *Polymer Degradation and Stability*, 94, 1849-1859.

SATTLER, U., CALSOU, P., BOITEUX, S. & SALLES, B. (2000) Detection of oxidative base DNA damage by a new biochemical assay. *Archives of biochemistry and biophysics*, 376, 26-33.

SCHMID, P., KOHLER, M., MEIERHOFER, R., LUZI, S. & WEGELIN, M. (2008) Does the reuse of PET bottles during solar water disinfection pose a health risk due to the migration of plasticisers and other chemicals into the water? *Water research*, 42, 5054-5060.

SCIACCA, F., RENGIFO-HERRERA, J. A., WÉTHÉ, J. & PULGARIN, C. (2010) Dramatic enhancement of solar disinfection (SODIS) of wild Salmonella sp. in PET bottles by H₂O₂ addition on natural water of Burkina Faso containing dissolved iron. *Chemosphere*, 78, 1186-1191.

SPUHLER, D., RENGIFO-HERRERA, J.A. & PULGARIN, C. (2010) 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. *Applied Catalysis B: Environmental*, 96, 126-141.

THOMPSON, C.L. & SANCAR, A. (2002) Photolyase/cryptochrome blue-light photoreceptors use photon energy to repair DNA and reset the circadian clock. *Oncogene*, 21, 9043-9056.

TROVÓ, A. G., NOGUEIRA, R. F. P., AGÜERA, A., SIRTORI, C. & FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. (2009) Photodegradation of sulfamethoxazole in various aqueous media: persistence, toxicity and photoproducts assessment. *Chemosphere*, 77, 1292-1298.

WEGELIN, M., CANONICA, S., ALDER, A.C., MARAZUELA, D., SUTER, M.J.F., BUCHELI, T.D., HAEFLIGER, O.P., ZENOBI, R., MCGUIGAN, K.G. & KELLY, M.T. (2001) Does sunlight change the material and content of polyethylene terephthalate (PET) bottles? *Aqua-Journal of Water Supply*, 50, 125-134.

WEGELIN, M., CANONICA, S., MECHSNER, K., FLEISCHMANN, T., PESARO, F. & METZLER, A. (1994) Solar water disinfection: scope of the process and analysis of radiation experiments. *Aqua*, 43, 154-169.

WU, Y., ZHOU, S., QIN, F., ZHENG, K. & YE, X. (2010) Modeling the oxidation kinetics of Fenton's process on the degradation of humic acid. *Journal of hazardous materials*, 179, 533-539.

Páginas en Internet:

El agua potable y el saneamiento básico en los planes de desarrollo (2010).
www.unicef.org/colombia/pdf/Agua3.pdf