



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

OPTIMIZACIÓN DE PARÁMETROS FISCOQUÍMICOS EN UN TRATAMIENTO EN
CICLO CONTINUO DE UNA PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS
RESIDUALES MUNICIPALES, MEDIANTE PROCESOS DE OXIDACIÓN
AVANZADA. CASO: PTAR- SUR DE DURANGO, MÉXICO

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS EN
BIOTECNOLOGÍA

PRESENTA

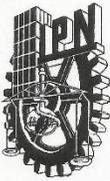
CYNTHIA MANUELA NÚÑEZ NÚÑEZ

DIRECTORES: DR. JOSÉ BERNARDO PROAL NÁJERA

DR. GUILLERMO ISMAEL OSORIO REVILLA



Victoria de Durango, Dgo., Junio de 2019



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-13-BIS

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

México, D.F. a 02 de diciembre del 2016

El Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CIIDIR-IPN Durango en su sesión Extraordinaria No. 4 celebrada el día 23 del mes de agosto conoció la solicitud presentada por el(la) alumno(a):

NÚÑEZ

Apellido paterno

NÚÑEZ

Apellido materno

CYNTHIA MANUELA

Nombre (s)

Con registro:

B	1	5	0	9	8	5
---	---	---	---	---	---	---

Aspirante de: Doctorado en Ciencias en Biotecnología

1.- Se designa al aspirante el tema de tesis titulado:

Optimización de parámetros fisicoquímicos en un tratamiento en ciclo continuo de una planta de tratamiento de aguas residuales municipales, mediante procesos de oxidación avanzada. Caso PTAR-Sur Durango, México

De manera general el tema abarcará los siguientes aspectos:

2.- Se designan como Directores de Tesis a los Profesores:

Dr. José Bernardo Proal Nájera y Dr. Guillermo Ismael Osorio Revilla

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

que cuenta con los recursos e infraestructura necesarios.

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

Dr. José Bernardo Proal Nájera

Aspirante

M. en C. Cynthia Manuela Núñez
Núñez

Directores de Tesis

Dr. Guillermo Ismael Osorio Revilla

Presidente del Colegio

Dr. Eduardo Sánchez Ortiz





SIP-14-BIS

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de Durango, Dgo. siendo las 16:50 horas del día 03 del mes de junio del 2019 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación del: CIIDIR-IPN Unidad Durango para examinar la tesis titulada:

Optimización de parámetros fisicoquímicos en un tratamiento en ciclo continuo de una planta de tratamiento de aguas residuales municipales, mediante procesos de oxidación avanzada. Caso: PTAR-Sur Durango, México.

Presentada por la alumna:

NÚÑEZ	NÚÑEZ	CYNTHIA MANUELA
Apellido paterno	Apellido materno	Nombre(s)
		Con registro:
		B 1 5 0 9 8 5

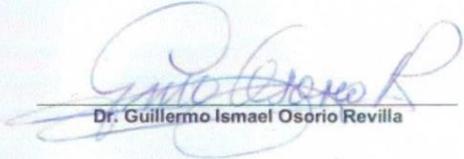
DOCTORADO EN CIENCIAS EN BIOTECNOLOGÍA

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

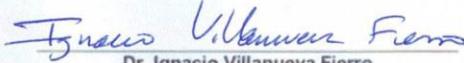
LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis


 Dr. José Bernardo Proal Nájera

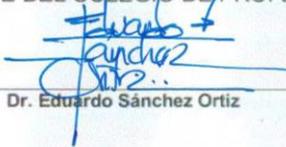

 Dr. Guillermo Ismael Osorio Revilla


 Dr. Isaías Chairez Hernández


 Dr. Ignacio Villanueva Fierro


 Dr. J. Natividad Gurrola Reyes

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES


 Dr. Eduardo Sánchez Ortiz



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



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de Durango, Dgo., el día **03** del mes de **junio** del año **2019** la que suscribe **Cynthia Manuela Núñez Núñez** alumna del Programa de **Doctorado en Ciencias en Biotecnología**, con número de registro **B150985**, adscrita al **Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional Unidad Durango. CIIDIR-IPN Unidad Durango**, manifiesta que es el autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del **Dr. José Bernardo Proal Nájera** y del **Dr. Guillermo Ismael Osorio Revilla** y cede los derechos del trabajo titulado **“Optimización de parámetros fisicoquímicos en un tratamiento en ciclo continuo de una planta de tratamiento de aguas residuales municipales, mediante procesos de oxidación avanzada. Caso: PTAR-Sur Durango, México”**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o directores del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones **cynthia_cnn@hotmail.com**, **joseproal@hotmail.com** y **gosorior@ipn.mx**. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Cynthia Núñez

CYNTHIA MANUELA NÚÑEZ NÚÑEZ

LA PRESENTE INVESTIGACIÓN SE LLEVÓ A CABO EN EL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO DEL AGUA DE LA UNIVERSIDAD DE SALAMANCA, ESPAÑA; EN LAS PLANTAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES ORIENTE Y SUR DE DURANGO, MÉXICO Y EN EL CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE INVESTIGACIÓN PARA EL DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, UNIDAD DURANGO. FUE REALIZADA BAJO LA DIRECCIÓN DEL DR. JOSÉ BERNARDO PROAL NÁJERA Y DEL DR. GUILLERMO ISMAEL OSORIO REVILLA, Y FUNGIERON COMO ASESORES LOS DOCTORES ISAÍAS CHAIREZ HERNÁNDEZ, IGNACIO VILLANUEVA FIERRO Y J. NATIVIDAD GURROLA REYES.

DEDICATORIA

A A. y S., que me han alegrado la vida.

A mis abuelos Juan y Manuela, de quiénes aprendí lo realmente importante.

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Politécnico Nacional, que orgullo tan grande ser estudiante del poli.

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

Al Dr. José Proal, 10 años aprendiendo de él, gracias por su infinita paciencia, sus lecciones académicas y las no académicas.

Al Dr. Isaías Cháirez, quien me tendió la mano cuando mi tesis estuvo a punto de no serlo.

A los doctores Osorio, Villanueva y Gurrola, imposible concebir la realización de este trabajo sin su guía.

Al Dr. Manuel García Roig, por abrirme las puertas del CIDTA y al Dr. Juan Carlos García Prieto, de quién aprendí mucho en poco tiempo. A los técnicos del CIDTA, el señor Pablo Maide Sánchez y la señorita Carmen Hernández Belloso, gracias por su ayuda y amistad.

Al Ing. Gamaliel Andrade y la Ing. Evangelina Reyes, de la PTAR Oriente, su amabilidad y apertura facilitaron todo el trabajo.

Al Ing. Luis González Vázquez, por brindarme acceso a la PTAR-Sur.

A mis amigos y compañeros, porque compartimos lo bueno, lo regular y lo malo.

ÍNDICE

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS.....	I
RESUMEN	V
ABSTRACT	VI
I. INTRODUCCIÓN	1
II. ANTECEDENTES	2
2.1 Agua.....	2
2.1.1 Disponibilidad del agua en México.....	3
2.1.2 Usos del agua en México.....	4
2.1.3 Agua residual municipal.....	5
2.1.4 Legislación mexicana relativa a agua residual.....	7
2.2 Cloración.....	8
2.2.1 Subproductos de la desinfección por cloración.....	9
2.3 Radiación electromagnética.....	10
2.3.1 Radiación ultravioleta.....	11
2.3.2 Radiación de cuerpo negro.....	12
2.3.3 Ley de Planck	12
2.3.4 Ley de desplazamiento de Wien.....	12
2.3.5 Radiación solar en la Tierra	13
2.4 SMARTS	14
2.5 Procesos de oxidación avanzados.....	15
2.5.1 Desinfección solar y fotólisis.....	16
2.5.2 Fotocatálisis.....	17
2.5.2.1 Fotocatálisis con TiO ₂	18
2.5.3 Ozonación.....	20
2.5.4 Procesos fenton y fotofenton	22
2.6 Modelos matemáticos de desinfección	23
2.6.1 Modelo lineal.....	24
2.6.2 Modelos lineal+hombro y lineal+cola	24
2.6.3 Modelo Weibull	25

2.6.4 Modelo bifásico	25
III. JUSTIFICACIÓN	26
IV. OBJETIVOS.....	27
4.1 Objetivo general	27
4.2 Objetivos específicos	27
V. METODOLOGÍA	28
5.1 Procesos solares.....	28
5.1.1 Muestras	28
5.1.2 Reactor utilizado en los procesos solares.....	30
5.1.3 Descripción de los experimentos con radiación solar	32
5.1.4 Diseño experimental y análisis estadístico	33
5.1.5 Análisis cinético	34
5.1.6 Análisis de las dosis de radiación UV	35
5.2 Procesos con radiación UV-C	36
5.2.1 Muestras	36
5.2.2 Reactor	37
5.2.3 Descripción de los experimentos	39
5.2.4 Análisis microbiológico.....	40
5.2.5 H ₂ O ₂ remanente.....	41
5.2.6 Diseño experimental y análisis estadístico	41
5.2.7 Análisis cinético	42
VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	43
6.1 Procesos solares.....	43
6.1.1 Niveles de radiación incidentes	43
6.1.2 Inactivación de microorganismos coliformes fecales mediante procesos UV-Vis y UV-Vis/H ₂ O ₂	44
6.1.3 Inactivación de microorganismos coliformes fecales mediante procesos de fotocatalisis (TiO ₂ /UV-Vis y TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV-Vis)	45
6.1.4 Análisis estadístico	46
6.1.5 Análisis cinético	48
6.1.6 Dosis de radiación en procesos de inactivación de microorganismos	57
6.2 Procesos con radiación UV-C	60

6.2.1 Inactivación de <i>E. coli</i> en ausencia de radiación UV.....	60
6.2.2 Inactivación de microorganismos por procesos de fotólisis	61
6.2.3 Inactivación de microorganismos por procesos de fotocatalisis	63
6.2.4 Análisis estadístico de los datos	66
6.2.5 Determinación de parámetros cinéticos de inactivación	69
6.2.6 Comparación de las constantes fotolítica (k_f) y fotocatalítica (k_{fc}), por t-Student	71
6.2.7 Cuantificación de H ₂ O ₂ remanente.....	72
6.3 Planteamiento del proceso de desinfección en ciclo continuo 24 h	73
VII. CONCLUSIONES	75
VIII. SUGERENCIAS Y RECOMENDACIONES.....	77
IX. REFERENCIAS	78
X. ANEXOS	89
10.1 Cards requeridas por la herramienta SMARTS.....	89
10.2 Mecanismo de reacción fotocatalítica en fase heterogénea	90

FIGURAS

Figura 1 Agua en el mundo	2
Figura 2 Reservas de agua en el mundo	3
Figura 3 Disponibilidad natural media per cápita por región hidrológico-administrativa, 2012	4
Figura 4 Espectro electromagnético	11
Figura 5 Espectro de la radiación solar que alcanza la Tierra	13
Figura 6 Fotocatálisis con TiO_2	19
Figura 7 Vista aérea de la PTAR Sur, en la ciudad de Durango.	28
Figura 8 Recepción y cribado del agua residual en la PTAR Sur.....	29
Figura 9 Lodos activados en la PTAR Sur	29
Figura 10 Canal de cloración en la PTAR Sur.....	30
Figura 11 Reactor y placa de vidrio utilizado en los procesos solares	31
Figura 12 Trabajo simultáneo en dos reactores de 0.1 m^2	31
Figura 13 Aspersión de la solución de fotocatalizador sobre la placa de vidrio	33
Figura 14 Vista aérea de la EDAR Salamanca.....	36
Figura 15 Último paso en el tratamiento del agua	37
Figura 16 Esquema del sistema de tratamiento usado en la experimentación con radiación UV-C.....	38
Figura 17 Sistema de tratamiento usado en la experimentación con radiación UV-C.....	38
Figura 18 Fotocatalizador UBE utilizado en los experimentos	39
Figura 19 Distribución de la radiación solar por horas en los meses de abril a octubre del 2016 en la ciudad de Durango.....	43
Figura 20 Comparación de los niveles de inactivación de microorganismos coliformes fecales en experimentos realizados bajos diferentes magnitudes de pH inicial	45

Figura 21 Comparación de los niveles de inactivación de microorganismos coliformes fecales en experimentos realizados bajos diferentes magnitudes de pH inicial	46
Figura 22 Gráfica de respuesta en el proceso de desinfección solar	47
Figura 23 Gráfica de respuesta en el proceso de fotocátalisis solar	48
Figura 24 Ajuste de modelos matemáticos a los resultados obtenidos por experimentos bajo una magnitud de pH inicial 5.	49
Figura 25 Ajuste de modelos matemáticos a los resultados obtenidos por experimentos bajo una magnitud de pH inicial 7.5.	50
Figura 26 Ajuste de modelos matemáticos a los resultados obtenidos por experimentos de bajo una magnitud de pH inicial 9.	51
Figura 27 Ajuste de modelos matemáticos a los resultados obtenidos por experimentos de fotocátalisis, bajo una magnitud de pH inicial 5.....	52
Figura 28 Ajuste de modelos matemáticos a los resultados obtenidos por experimentos de fotocátalisis, bajo una magnitud de pH inicial 7.5.....	53
Figura 29 Ajuste de modelos matemáticos a los resultados obtenidos por experimentos de fotocátalisis, bajo una magnitud de pH inicial 9.....	54
Figura 30 Inactivación de microorganismos por procesos con radiación UV-Vis en diferentes pH.....	58
Figura 31 Inactivación de microorganismos por procesos $\text{TiO}_2/\text{UV-Vis}$ en diferentes pH.....	59
Figura 32 Muestras de las placas resultantes de los conteos de <i>E. coli</i> y CT en agar cromogénico.....	60
Figura 33 Inactivación de <i>E. coli</i> en procesos de desinfección UV	61
Figura 34 Inactivación de CT en procesos de desinfección UV.	62
Figura 35 Inactivación de <i>E. coli</i> en procesos de fotocátalisis.....	64
Figura 36 Inactivación de CT en procesos de fotocátalisis.	65
Figura 37 Gráfica de medias de <i>E. coli</i> en diferentes tiempos de toma de muestra..	67

Figura 38 Gráfica de medias de CT en diferentes tiempos de toma de muestra..... 68

Figura 39 Consumo de H₂O₂ durante los experimentos realizados por fotólisis UV.. 72

Figura 40 Consumo de H₂O₂ durante los experimentos realizados por fotocátalisis UV
..... 72

TABLAS

Tabla 1 Distribución de los volúmenes concesionados por uso consuntivo.....	5
Tabla 2 Agentes patógenos potencialmente presentes en agua residual municipal sin tratar.....	6
Tabla 3 Agua residual municipal en México, 2013 y 2017.....	6
Tabla 4 Subdivisión de la radiación UV	11
Tabla 5 Poder oxidante de algunas especies químicas.....	16
Tabla 6 Resultados del análisis estadístico de los datos, valores de significancia ...	46
Tabla 7 Modelos cinéticos de desinfección aplicados a los datos experimentales con coeficiente de determinación $R^2 > 0.8$	54
Tabla 8 Parámetros cinéticos de los procesos.....	56
Tabla 9 Recuento de bacterias <i>E. coli</i> en experimentos control realizados en ausencia de radiación ultravioleta	60
Tabla 10 Porcentajes de inactivación alcanzados en los experimentos de fotólisis..	63
Tabla 11 Porcentajes de inactivación alcanzados en los experimentos de fotocátalisis	65
Tabla 12 Significancia estadística arrojada por el ANOVA para los resultados considerando <i>E. coli</i> y CT dentro del mismo análisis	69
Tabla 13 Valores de las constantes de inactivación de <i>E. coli</i> y CT en experimentos con y sin adición de H_2O_2 , bajo 3 magnitudes de pH inicial.	70
Tabla 14 Comparación de las constantes de inactivación promedio obtenidas para experimentos de fotólisis y fotocátalisis mediante la prueba t-student.....	71

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

°C	Grados Celsius
A_i	Área del reactor iluminada
ANCOVA	Análisis de covarianza
ANOVA	Análisis de varianza
APHA	Asociación americana de salud pública (American Public Health Association)
ARM	Agua residual municipal
C_c	Constante dependiente del estado fisiológico de una Población bacteriana
CF	Con fotocatalizador
CIDTA	Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico del Agua
CIIDIR	Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional
CONAGUA	Comisión Nacional del Agua
CT	Coliformes totales
DBO	Demanda bioquímica de oxígeno
DOF	Diario Oficial de la Federación
DQO	Demanda química de oxígeno
E^-/h^+	Par electrón hueco
EDAR	Estación depuradora de agua residual
E_g	Ancho de banda (Energy gap)
EOR	Especies de oxígeno altamente reactivas
f	Fracción de la población microbiana
h	hora
hv	Radiación
I	Proporción de la muestra iluminada
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada

k	Constante de reacción
k_f	Constante de reacción fotolítica
k_{fc}	Constante de reacción fotocatalítica
KJ/L	Kilo joule por litro
km	Kilómetro
km/h	Kilómetros por hora
kV	kilovoltio
L	Litros
L/h	Litros por hora
L/s	Litros por segundo
LMP	Límite máximo permisible
m^2/g	metros cuadrados por gramo
m^3/s	Metros cúbicos por segundo
mbar	milibar
mg	miligramo
mg/L	miligramo por litro
min	Minuto
ml	mililitro
mM	milimoles
MON	Materia orgánica natural
msnm	metros sobre el nivel del mar
MXN	Pesos mexicanos
N	Cantidad de microorganismos presentes en un tiempo t
N_0	Cantidad de microorganismos al principio de un experimento
NREL	Laboratorio Nacional de Energía Renovable de EEUU, National Renewable Energy Laboratory
nm	Nanómetros
NMP	Número más probable
NOM	Norma Oficial Mexicana
N_{res}	Población microbiana residual
OD	Oxígeno disuelto

ONU	Organización de las Naciones Unidas
p	Parámetro de forma en el modelo Weibull de desinfección
PET	Tereftalato de polietileno
POA	Procesos de Oxidación Avanzados
ppm	Partes por millón
ppmv	Partes por millón por volumen
PTAR	Planta de tratamiento de agua residual
PVC	Policloruro de vinilo
Q_{UV}	Dosis de radiación UV acumulada
R^2	Coefficiente de determinación
RMSE	Raíz del error cuadrático medio (Root Mean Square Error)
s	segundo
SEMARNAT	Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales
SF	Sin fotocatalizador
SI	Duración del hombro (shoulder length)
SL	Sin lámpara
SMARTS	Modelo simple de transferencia radiativa atmosférica de radiación solar, Simple model of the atmospheric radiative transfer of sunshine
SODIS	Desinfección solar (Solar disinfection)
spp.	Especies
SRNyMA	Secretaría de Recursos Naturales y Medio Ambiente
t	Tiempo
T	Transmitancia
t_n	Periodo de exposición a la radiación
THMs	Trihalometanos
U.S.EPA	Agencia de protección ambiental de los Estados Unidos (United States Environmental Protection Agency)
UBE	Catalizador de TiO_2 sobre malla de SiO_2 , creado por industrias UBE
UFC	Unidades formadoras de colonias
UFC_0	Unidades formadores de colonias en el tiempo 0

USGS	Servicio geológico de los Estados Unidos
UV	Radiación ultravioleta
UV-A	Radiación ultravioleta A, entre 320-400 nm
UV-B	Radiación ultravioleta B, entre 280-320 nm
UV-C	Radiación ultravioleta A, entre 100-280 nm
UV-Vis	Radiaciones ultravioleta y visible
V_t	Volumen total del reactor
W/m^2	Vatio por metro cuadrado
WBCSD	World Business Council For Sustainable Development
WHO	World Health Organization
z	Coeficiente adimensional cuyo valor corresponde a la profundidad de la capa del agua en cm
δ	Tiempo de tratamiento necesario para alcanzar la primer reducción decimal en la población bacteriana
y	variable de respuesta
ε	error del modelo matemático
μ	media general del modelo matemática

RESUMEN

La investigación plasmada en esta tesis se dividió en dos etapas: la experimentación con radiación solar y la experimentación con radiación ultravioleta.

La primera etapa se realizó en la ciudad de Durango, México, con muestras de agua residual recogidas después del tratamiento biológico, en la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales Sur. Se trabajó con dos procesos diferentes: desinfección solar con y sin adición de H_2O_2 (UV-Vis y $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-Vis}$) y fotocatalisis solar con y sin adición de H_2O_2 ($\text{TiO}_2/\text{UV-Vis}$ y $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-Vis}$). Además, se probaron 3 magnitudes de pH inicial: 5, 7.5 y 9. La desinfección se comprobó mediante la medición del número más probable de microorganismos coliformes fecales al inicio y en diferentes tiempos del experimento. Los resultados muestran que solamente en uno de los tratamientos propuestos (pH inicial 7.5, sin adición de H_2O_2 , en un proceso UV-Vis), el modelo matemático de desinfección que mejor se ajusta a los datos es un modelo tradicional de tipo lineal, arrojando una constante de reacción $k=0.04 \text{ min}^{-1}$. El resto de los tratamientos, presentan modelos de inactivación del tipo lineal+hombro, bifásico o de Weibull. Mediante el software SMARTS se ha calculado la dosis necesaria de radiación UV-A y UV-B necesarias para terminar con el hombro en los experimentos con ajuste al modelo lineal+hombro.

La segunda etapa de la investigación, con radiación UV-C, se realizó en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico del Agua de la Universidad de Salamanca, España. El diseño experimental consideró los mismos factores: tres magnitudes de pH inicial (6, 7.5 y 9) y dos dosis de H_2O_2 (0 y 0.5 mMol/L). Las muestras se tomaron de la Estación Depuradora de Agua Residual. Se midieron las UFC de *Escherichia coli* y coliformes totales. En todos los casos, se obtuvieron R^2 superiores a 0.85 para el ajuste de los datos al modelo lineal de orden 1. Las constantes de reacción más altas se obtuvieron en el experimento $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ con un pH inicial de 6 y fueron: 0.523 min^{-1} para *E. coli* y 0.337 min^{-1} para coliformes totales.

Palabras clave: SMARTS, fotocatalisis, coliformes, dosis de radiación, desinfección.

ABSTRACT

Research portrayed in this thesis was divided into two stages: experimentation with solar radiation and experimentation with ultraviolet radiation.

Research on solar radiation took place in Durango City, México, with municipal wastewater samples picked after biological treatment from the South wastewater treatment plant. Two different processes were tested: solar disinfection with and without H₂O₂ addition (TiO₂/UV-Vis y TiO₂/H₂O₂/UV-Vis). Besides, 3 initial pH magnitudes were tested: 5, 7.5 and 9. Disinfection was measured through fecal coliform most probable number, taken at the beginning and different times of the experiment. Results show that only for one of the treatments (initial pH 7.5, no H₂O₂ addition, UV-Vis process), lineal model for disinfection adjust properly to data, yielding a reaction constant $k=0.04 \text{ min}^{-1}$. The rest of the experiments presented inactivation models of the lineal+shoulder, biphasic and Weibull kinds. Through SMARTS software and considering atmospheric conditions on the experiment day, incidence of solar UV radiation was estimated. Such estimations allowed the calculation of UV-A and UV-B dose needed in order to overcome the shoulder in experiments with lineal+shoulder disinfection model.

Second stage, with UV-C radiation lamps, was performed in the Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico del Agua, Universidad de Salamanca, Spain. Experimental design considered the same factors: three pH magnitudes (6, 7.5 and 9) and two H₂O₂ doses (0 and 0.5 mM/L). Samples were taken from the Estación Depuradora de Agua Residual in Salamanca, after biological treatment (activated sludge), previous to chlorination. *Escherichia coli* and total coliform CFU were measured and the beginning and in different times of the experiment. In all cases, $R^2 > 0.8$ were obtained for data adjustment to order 1 linear inactivation model. Highest reaction constants we from the TiO₂/H₂O₂/UV-C, initial pH 6 and were 0.523 min^{-1} for *E. coli* and 0.337 min^{-1} for total coliforms.

Key words: SMARTS, photocatalysis, coliforms, radiation dose, disinfection.

I. INTRODUCCIÓN

En nuestro planeta, el agua es un recurso abundante. Por desgracia, la mayor parte de ella es salada o está congelada de forma permanente, por lo que no es utilizable. Al final, lo que queda como agua dulce utilizable por los humanos es una pequeña fracción. En las últimas décadas, la presión sobre el recurso hídrico se ha visto drásticamente incrementada por el aumento de la población (sobre todo en zonas urbanas) y las actividades industriales, es por ello que la conservación de la cantidad y calidad del agua es prioritario para sociedad y gobiernos.

Con miras a la reutilización del agua, existe una buena cantidad de métodos de tratamiento para la remoción de contaminantes, entre estos, los Procesos de Oxidación Avanzados (POA). El presente trabajo pretende ahondar en el entendimiento de los POA aplicados a la eliminación de microorganismos coliformes fecales presentes en agua residual municipal que ha recibido previamente un tratamiento biológico para la remoción de contaminantes y que pasará a una etapa de cloración. Aunque la cloración presenta un alto poder antibacterial, las probadas desventajas del método resultan un aliciente en la búsqueda de alternativas que permitan disminuir su uso en las Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales del país.

El presente trabajo se planteó con la intención de estudiar la respuesta a procesos de fotólisis y fotocátalisis solar y ultravioleta, de microorganismos coliformes presentes en agua residual municipal tratada mediante procesos biológicos de lodos activados. Para ello, se sometió a las muestras a procesos de fotólisis y fotocátalisis, solar y UV, para medir la respuesta de las poblaciones de microorganismos coliformes presentes en ellas.

II. ANTECEDENTES

2.1 Agua

En nuestro planeta, el agua se encuentra en constante movimiento a través del ciclo del agua donde, además de moverse, cambia constantemente de estado de agregación, por lo que es fácil encontrarla en forma de sólido, líquido o gaseoso. A través del ciclo, se mueven aproximadamente 577,000 km³ de agua por año. (Klamerth, 2011).

Aunque la Asamblea General de la ONU reconoció en julio de 2010 el acceso a agua limpia y saneamiento como un derecho esencial para la vida, se estima que todavía hay 1.8 miles de millones de personas que beben agua de alguna fuente contaminada con heces y se estima que para el 2025 la mitad de la población mundial habitará zonas con estrés hídrico (WHO, 2015).

La cantidad de agua en el mundo está estimada en 1400 millones de km³, siendo casi 97% de ésta, agua salada. Lo restante es el agua dulce, de la cual 30% es agua subterránea, 0.8% está en el permafrost y sólo el 0.4% es agua superficial (Figura 1) (WBCSD, 2005; Comisión Nacional del Agua, 2012).

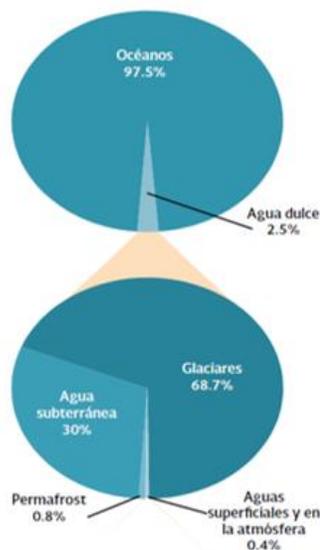


Figura 1 Agua en el mundo

La disponibilidad de agua de una región depende del balance de agua. Las reservas de agua en el mundo son muy variadas, siendo Sudamérica la región con la mayor cantidad de agua disponible (figura 2) (Comisión Nacional del Agua, 2012).

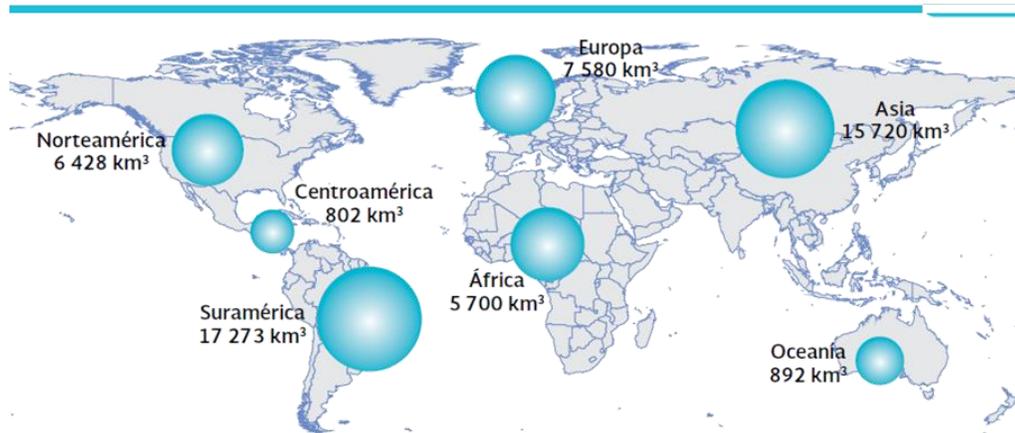


Figura 2 Reservas de agua en el mundo

2.1.1 Disponibilidad del agua en México

La disponibilidad de agua en México es muy variada (figura 3). Cuando la disponibilidad por persona es inferior a las 1700 m³ por año, se considera que existe estrés hídrico. La disponibilidad de agua ha disminuido significativamente en todo el mundo; en 1960 alcanzaba los 11,300 m³ por persona y llegó a los 5,000 m³ en el 2010. En México también ha habido una notable disminución: de 17,742 m³ por habitante por año en 1950, hasta 4,028 m³ en 2012, considerado de baja disponibilidad. Se estima que para el año 2030, la disponibilidad de agua en el país alcance apenas los 3,430 m³ por año llegando a niveles inferiores a los 1,000 m³ en algunas regiones, lo que se considera como escasez grave (Comisión Nacional del Agua, 2013).

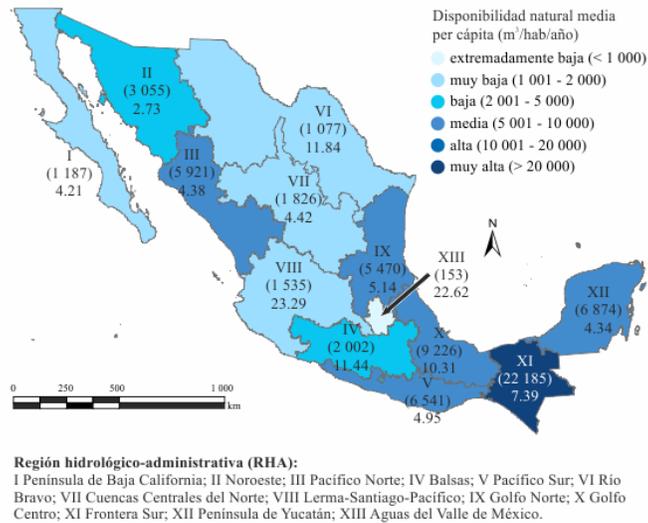


Figura 3 Disponibilidad natural media per cápita por región hidrológico-administrativa, 2012

El balance de agua en México se calcula considerando que cada año se reciben, en forma de precipitación, unos 1,489 km³; sin embargo, la mayor parte (71.6%) regresan a la atmósfera en evapotranspiración. La otra entrada al balance la constituye la importación de agua de alrededor de 50 km³. La exportación, de 0.432 km³ hacia los Estados Unidos, representa una salida del sistema. Por tanto, el balance anual de agua en el país es de 471.5 km³ disponibles en promedio anual (Comisión Nacional del Agua, 2013).

En el estado de Durango, se ha calculado el balance hídrico para el año 2014 (496.6 mm de lluvia) como sigue: 61.33 km³ de agua entraron en el balance por medio de la lluvia, se perdieron 49 km³ por evaporación y 11 km³ hacia otros estados por lo que han quedado disponibles solamente 1.33 km³ (Comisión Nacional del Agua, 2012, 2009).

2.1.2 Usos del agua en México

Registro público de Derechos de agua clasifica los usos del agua en 12 rubros que se agrupan en cinco grandes grupos: agrícola, abastecimiento público, industria autoabastecida y generación de energía eléctrica (exceptuando hidroelectricidad), corresponden a los usos consuntivos mientras que el hidroeléctrico se contabiliza a aparte por corresponder a un uso no consuntivo.

Del agua concesionada para usos consuntivos, 63% es superficial y 37% subterránea. De los usos consuntivos, el agrícola es el mayor consumidor del recurso (76%), mientras que el segundo consumidor es el abastecimiento público (tabla 1) (CONAGUA, 2013).

Tabla 1 Distribución de los volúmenes concesionados por uso consuntivo

Uso	Porcentaje de extracción
Agrícola	76.7
Industria autoabastecida	4.1
Abastecimiento público	14.1
Energía eléctrica excluyendo hidroelectricidad	5.1

Fuente: Comisión Nacional del Agua

El abastecimiento público se refiere a la red de agua potable que abastece casas y diversas industrias y servicios conectados a la red. La mayor parte del agua destinada a este uso es del tipo subterránea (62.2% del volumen). Los servicios de agua potable, drenaje, alcantarillado, tratamiento y posterior disposición de agua residual en México están a cargo de los municipios.

2.1.3 Agua residual municipal

El crecimiento de la población en Latinoamérica, especialmente en las áreas urbanas, ha provocado que se busque cubrir la demanda de agua de la población, pero se ha descuidado el tratamiento del agua residual municipal (ARM) generada (Noyola et al., 2012).

Las aguas residuales municipales provienen de viviendas, edificios públicos y de la escorrentía recolectada por el drenaje. Los principales contaminantes presentes en esta agua son nutrimentos (nitrógeno y fósforo), organismos patógenos (tabla 2), materia orgánica, detergentes, metales pesados, sustancias orgánicas sintéticas, hormonas y productos farmacéuticos (Rosal et al., 2009; Ferreira da Silva et al., 2006). En el país, durante el 2013, operaron 2287 plantas de tratamiento de aguas residuales

(PTAR) municipales que trataron un caudal de 105.9 m³/s, la mitad de los 211.1 m³/s que se recolectaron en los sistemas de alcantarillado (tabla 3) (CONAGUA, 2013).

Tabla 2 Agentes patógenos potencialmente presentes en agua residual municipal sin tratar

Bacterias	<i>Escherichia coli</i>
	<i>Leptospira</i> (spp.)
	<i>Salmonella typhi</i>
	<i>Salmonella</i> (2,100 serotipos)
	<i>Shigella</i> (4 spp.)
	<i>Vibrio cholera</i>
Protozoarios	<i>Balantidium coli</i>
	<i>Cryptosporidium parvum</i>
	<i>Entamoeba histolytica</i>
	<i>Giardia lamblia</i>
Helmintos	<i>Ascaris lumbricoides</i>
	<i>Trichuris trichiura</i>
	<i>Taenia solium</i>
Virus	Enterovirus
	Hepatitis A
	Rotavirus

Al 2017, el número de PTAR en México se había elevado hasta 2,526 en todo el país, que trataron el 63% del agua residual municipal colectada en el sistema de alcantarillado, unos 136 m³/s (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2018). En el 2017, se produjeron en el país 7.41 miles de hm³ (234.9 m³/s) de agua residual municipal. De éstos, 6.79 miles de hm³ se colectaron en el sistema de alcantarillado, pero solamente 4.28 miles de hm³ fueron tratados (tabla 3). Del agua no tratada, una buena parte se descarga en cuerpos de agua o se usa en el riego de cultivos (Noyola et al., 2016). La contaminación fecal que entra en cuerpos de agua a través de ARM no tratada o tratada inadecuadamente, crea condiciones para la diseminación de patógenos. Las infecciones se dan principalmente mediante la ingesta de agua, pero deben considerarse también como posibles portadores frutas y verduras regadas con el agua contaminada (Atlas y Bartha, 2002).

Tabla 3 Agua residual municipal en México, 2013 y 2017

	2013	2017
Aguas residuales	7.26 miles de hm ³ /año (230.2 m ³ /s)	7.41 miles de hm ³ (234.9 m ³ /s)

Se recolectaron en alcantarillado	6.66 miles de hm ³ /año	6.79 miles de hm ³
Se trataron	3.34 miles de hm ³ /año	4.28 miles de hm ³

Los tratamientos usados en las PTAR para la remoción de contaminantes son muy variados (la mayoría son del tipo biológico): los lodos activados son usados en el 52.9% de las plantas, un sistema dual es usado en el 17.19%, lagunas de estabilización en el 10.4%, lagunas aireadas en el 5.22%, filtros biológicos en 3.88%, tratamientos primarios o primarios avanzados en el 3.34%, reactores aerobios de flujo ascendente en el 0.89% y otros tratamientos o la combinación de ellos, en el restante 6.18% de ellas (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2018).

Al 2015, existían en el estado de Durango 208 PTAR, que trataban el 70.8% del agua residual municipal producida en la entidad con un flujo de 3,493 L/s. de las PTAR en Durango, 183 trabajaban mediante lagunas de estabilización, 1 a través de lagunas aireadas, 4 por tanque séptico, 12 mediante lodos activados y 8 por otros procesos o la combinación de ellos (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2016).

2.1.4 Legislación mexicana relativa a agua residual

La Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales, ha expedido las siguientes Normas Oficiales Mexicanas (NOM) de cumplimiento obligatorio para los municipios y prestadores del servicio de tratamiento (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2016):

- NOM-001-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Publicada en el DOF el 6 de enero de 1997.

Esta NOM, establece un límite máximo permisible (LMP) de coliformes fecales de 1000, como NMP/100 ml.

- NOM-002-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal. Publicada en el DOF el 3 de junio de 1998.

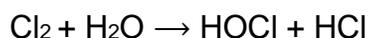
- NOM-003-SEMARNAT-1997, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público. Publicada en el DOF el 21 de septiembre de 1998.

2.2 Cloración

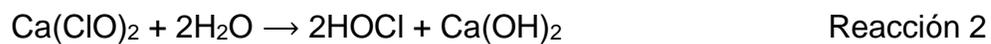
En una PTAR, a través de los diferentes procesos que forman parte del tratamiento del ARM, microorganismos son removidos; además, los patógenos mueren en cantidades significativas. El paso final en el tratamiento del ARM es la desinfección, requerida para matar las bacterias y virus enteropatógenos que han sobrevivido después del tratamiento (Fair et al., 1999; Atlas y Bartha, 2002).

En la potabilización del agua, la cloración es el paso más importante debido principalmente a que el cloro permanece en el agua hasta que ésta se consume; sin embargo, en presencia de materia orgánica natural (MON), reacciona con ella y forma subproductos dañinos a largo plazo (Gopal et al., 2007; Hrudey, 2009). El cloro como agente desinfectante en agua de suministro municipal se utilizó por primera vez en 1908, en Jersey City, EEUU, cuando George A. Johnson y John L. Leal agregaron hipoclorito de calcio al suministro de agua de la ciudad (Fair et al., 1999).

El agua residual puede clorarse mediante el uso de hipoclorito sódico (NaClO) o gránulos de hipoclorito cálcico ($\text{Ca}[\text{ClO}]_2$), gas cloro licuado (Cl_2) y generadores de cloro *in situ*. La solución de hipoclorito sódico debe dosificarse mediante una bomba dosificadora eléctrica de desplazamiento positivo o un sistema de suministro por gravedad. El hipoclorito cálcico se disuelve en agua y luego se mezcla con el caudal a tratar. El gas cloro licuado se suministra mediante recipientes a presión: un clorador saca el gas del cilindro y lo añade al agua controlando la dosis. En las tres formas descritas, el cloro se disuelve en el agua y forma ácido hipocloroso (HOCl) cuya posterior descomposición origina iones hipoclorito (OCl^-) (reacciones 1-4). La concentración de HOCl y OCl^- se denomina cloro libre residual y son los verdaderos desinfectantes en el proceso (Atlas y Bartha, 2002).



Reacción 1



La descomposición del HOCl depende en gran medida del pH de la solución. En pH 5, el 100% de cloro presente se encuentra como HOCl, a partir de pH 7.5, predominan los iones ClO^- y a partir de pH 9.5, forman casi el 100%.

El cloro y las cloraminas son desinfectantes muy usados en PTAR y sistemas de distribución de agua potable debido a su efectividad, precio y actividad residual durante periodos prolongados de tiempo (Lee y Westerhoff, 2009; Rodríguez y Sérodes, 2001). El nitrógeno orgánico disuelto en el agua puede reaccionar con el cloro libre o las cloraminas inorgánicas para formar cloraminas inorgánicas, sin poder bactericida (Calvert, 1940; Isaac y Morris, 1985; Wolfe, 1985).

2.2.1 Subproductos de la desinfección por cloración

La capacidad del cloro para reaccionar con materia orgánica y producir trihalometanos (THMs) y otras sustancias halogenadas, como ácidos haloacéticos, constituye un inconveniente de este tratamiento (Liang y Singer, 2003; Atlas y Bartha, 2002); se han identificado más de 300 subproductos de la cloración de agua con MON, siendo los principales los THMs, que incluyen al cloroformo, diclorobromometano y bromoformos (Gopal et al., 2007; Becher, 1999). La optimización del sistema puede reducir la formación de subproductos (Organización Mundial de la Salud, 2008). La formación de dichos subproductos depende de factores como el pH, la dosis, tiempo de contacto, temperatura compuestos inorgánicos y MON presentes en el agua (Liang y singer, 2003). En 1974, Johannes Rook reportó la presencia de cloroformo y otros THMs en altas concentraciones en agua potable clorada en Europa en la década de 1970; además, mostró evidencia de que dichos THMs eran producidos por reacciones entre el cloro y la MON presente en el agua (Rook, 1974). Poco después, en 1975, la EPA presentó resultados de un estudio que mostraba que los THMs podrían encontrarse en casi todas las aguas terminadas (tratadas), pero rara vez en las crudas (Rhodes y Umphres, 1978).

En 1976, un estudio publicado por el National Cancer Institute mostró que el cloroformo, un THM común, puede causar cáncer en ratones (National Cancer Institute, 1976). Poco después, la FDA prohibió su uso como aditivo en la preparación de comida y medicamentos (FDA, 1976).

La formación de THMs puede disminuirse mediante el uso de cloraminas. La monocloramina puede generarse en el agua a desinfectar si se añade amonio además del cloro o hipoclorito (reacciones 5 y 6) (Atlas y Bartha, 2002).



2.3 Radiación electromagnética

La radiación electromagnética se clasifica por longitud de onda y frecuencia, y se divide en ondas de radio, microondas, radiación infrarroja, luz visible, radiación ultravioleta, rayos x y radiación gama (Figura 4) (Diffey, 2002). La energía de un fotón puede expresarse como una función de su longitud de onda o frecuencia (ecuación 1):

$$E = \frac{hc}{\lambda} = hf \quad \text{Ec. 1}$$

donde c representa la velocidad de la luz (2.99792458×10^8 m/s), f la frecuencia de la partícula, λ la longitud de onda y h la constante de Planck, equivalente a 6.626×10^{-34} J·s. Si absorbe o pierde energía suficiente, un electrón puede cambiar de una órbita atómica a otra; la energía necesaria para cambiar de órbita puede verse por la ecuación del segundo postulado de Bohr (ecuación 2):

$$hf = E_i - E_f \quad \text{Ec. 2}$$

donde hf representa la energía del fotón absorbido o perdido y E_i y E_f representan las energías de las órbitas inicial y final, respectivamente (Tippens, 2001).

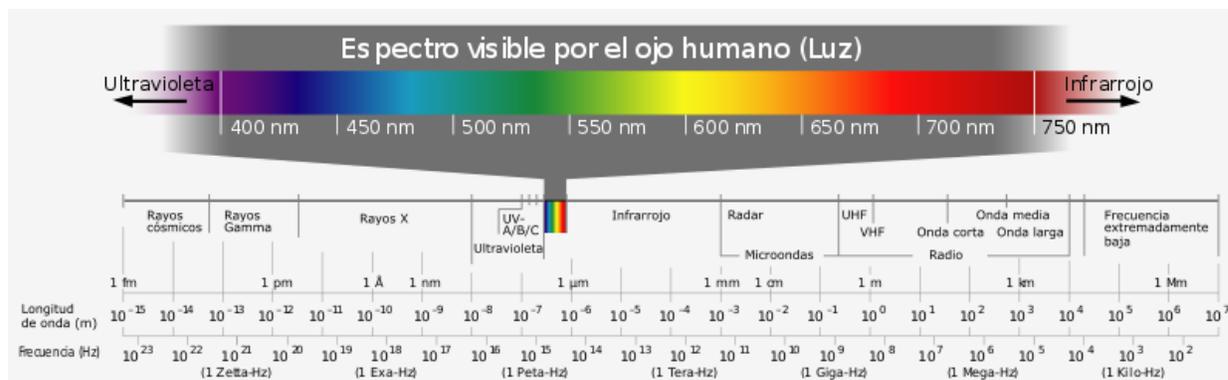


Figura 4 Espectro electromagnético

Imagen tomada de Wikimedia, reproducida bajo licencia Creative Commons

En la aplicación de la energía solar, las radiaciones con longitudes de onda entre 290 y 25,000 nm, es decir del ultravioleta al infrarrojo, son las de mayor importancia; aunque la energía recibida en la superficie terrestre se encuentra mayormente entre los 290 y los 2,500 nm (Duffie y Beckman, 2016).

2.3.1 Radiación ultravioleta

La radiación UV puede producirse debido al calentamiento de un cuerpo hasta la incandescencia, como en el caso del Sol, o al pasar energía eléctrica a través de un gas, como en las lámparas de mercurio. La radiación UV se extiende desde los 100 hasta los 400 nm y se ha subdividido debido a que sus efectos sobre los seres vivos varían considerablemente de una longitud de onda a otra. Inicialmente, la radiación UV se dividía en A, B y C, en los últimos años, avances en fotobiología molecular han obligado a la división de la radiación UV-A (320-400 nm). En las aplicaciones ambientales, la radiación UV se subdivide como se muestra a continuación (Tabla 4) (Diffey, 2002).

Tabla 4 Subdivisión de la radiación UV

Tipo de radiación UV	λ
UV-C	200-290 nm
UV-B	290-320 nm
UV-A	
UV-AI	340-400 nm
UV-AII	320-340 nm

2.3.2 Radiación de cuerpo negro

Un cuerpo negro es una superficie hipotética capaz de absorber toda la radiación que incide sobre él. Además, dicho cuerpo será capaz de emitir toda la energía previamente absorbida. Para el sol, se considera una emisión de cuerpo negro a una temperatura de 5,777 K (Iqbal, 1983; Duffie y Beckman, 2013).

2.3.3 Ley de Planck

La radiación comprendida entre los 200 y 1×10^6 nm es conocida como radiación térmica, y su emisión depende de la temperatura del cuerpo emisor. La distribución de las longitudes de onda de la radiación emitida por un cuerpo negro se explica por la ley de Planck (ecuación 3):

$$e_b = \frac{C_1}{\lambda^5 \left(e^{\frac{C_2}{\lambda T}} - 1 \right)} \quad \text{Ec. 3}$$

donde e_b representa la emisividad del cuerpo negro en W/m^2 , C_1 es la primer constante de radiación de Planck equivalente a $3.7405 \times 10^8 \text{ W } \mu\text{m}^4 \text{ m}^{-2}$, C_2 es la segunda constante de radiación de Planck equivalente a $14,387.8 \mu\text{m K}$, λ corresponde a la longitud de onda y T a la temperatura (Iqbal, 1983; Duffie y Beckman, 2013).

2.3.4 Ley de desplazamiento de Wien

La ley de desplazamiento de Wien permite conocer la longitud de onda a la cual se emite la mayor cantidad de radiación de un cuerpo negro. La fórmula para dicha ley se obtiene al dividir la ecuación de la ley de Planck (ecuación 3) entre T^5 , resultando en la siguiente ecuación (ecuación 4) (Iqbal, 1983; Duffie y Beckman, 2013):

$$\lambda_{\max} T = 2897.8 \mu\text{m K} \quad \text{Ec. 4}$$

De donde se desprende la ecuación 5:

$$\lambda_{\max} = \frac{2897.8 \mu\text{m K}}{T} \quad \text{Ec. 5}$$

Si como se mencionó anteriormente, la temperatura de cuerpo negro aceptada para el sol es de 5,777 K, podemos calcular la emisión máxima de la estrella en una longitud de onda aproximada de 501.6 nm (Figura 5).

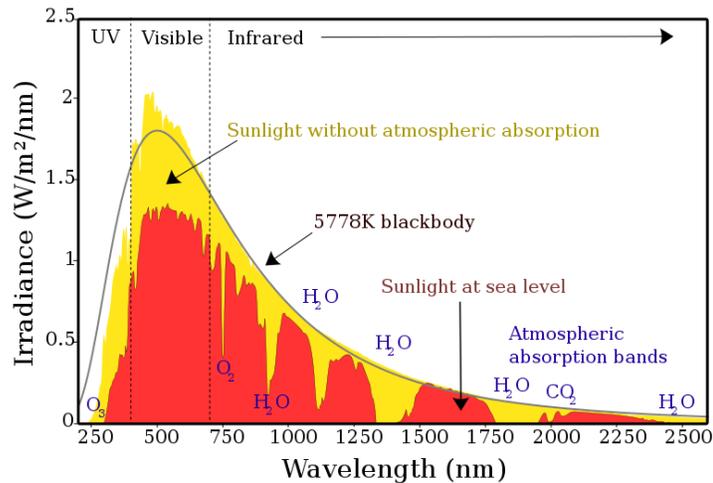


Figura 5 Espectro de la radiación solar que alcanza la Tierra
Imagen tomada de Wikimedia, reproducida bajo licencia Creative Commons.

2.3.5 Radiación solar en la Tierra

El sol es un gigantesco reactor nuclear donde átomos de hidrógeno se fusionan para crear átomos de helio, sin embargo, parte de la masa de los átomos de helio se pierde en la reacción y se convierte en energía (Duffie y Beckman, 2013). La energía producida por el sol se esparce como fotones, partículas energéticas y campos magnéticos (Garner, 2017).

La constante solar es la radiación solar media medida fuera de la atmósfera terrestre, su valor es 1.37 kW m^{-2} (Gueymard, 2004). De ella, un 9% corresponde a radiación UV. La elevación solar es un factor muy importante a considerar. La elevación o altitud solar depende de la hora del día, día de año y coordenadas geográficas (latitud y longitud) (Diffey, 2002).

Además de la elevación solar, la radiación solar que alcanza nuestro planeta está sujeta a variaciones provocadas por la atmósfera del planeta: dispersión y absorción (Duffie y Beckman, 2013).

La **dispersión** es provocada por moléculas de aire, agua y polvo que interactúan con la radiación a su paso por la atmósfera. El nivel de dispersión depende de la cantidad de moléculas en la atmósfera y la longitud de onda de la radiación. La longitud de la trayectoria de la radiación a través de las moléculas de aire se conoce como masa de aire. Las partículas de agua y polvo, depende de la masa de aire y la humedad atmosférica (Duffie y Beckman, 2013).

La **absorción** de radiación en la atmósfera se da por el O₃, H₂O y CO₂ disueltos en ella. El O₃ absorbe gran parte de la radiación UV que entra en la atmósfera del planeta, mientras que H₂O (como vapor) y CO₂ son responsables de la absorción de radiación infrarroja. Debajo de los 290 nm, prácticamente toda la radiación es absorbida en las capas superiores de la atmósfera, dicha absorción disminuye según aumenta la longitud de onda por encima de los 290 nm hasta los 350 nm, donde no hay absorción (Duffie y Beckman, 2013).

El vapor de agua absorbe fuertemente en longitudes de onda de los 1000 a los 1,800 nm; más allá de los 2,500 nm, la transmisión de radiación en la atmósfera es muy baja debido al vapor de agua y CO₂; de hecho, la energía por encima de los 2,500 nm que se recibe en la superficie terrestre es muy baja (Duffie y Beckman, 2013). En el caso de la radiación UV, la absorción no es tan alta, se estima que en días nublados la radiación UV disminuye en aproximadamente un 30% solamente.

De acuerdo con Diffey (2002), en un día de verano el 94% de la radiación UV que alcanza la tierra es UV-A y solamente el restante 6% corresponde a UV-B. La radiación UV-C se absorbe totalmente por la atmósfera terrestre.

2.4 SMARTS

Aunque las mediciones de la irradiancia total del sol son sencillas, en algunas disciplinas es necesario conocer dichas irradiancias en función de longitudes de onda, por lo que se requiere el uso de modelos espectrales de radiación solar incidente (Gueymard, 2005).

El modelo simple de transferencia radiativa atmosférica de radiación solar (SMARTS, por sus siglas en inglés), permite calcular la energía de diferentes longitudes de onda que alcanza la superficie terrestre en diversas condiciones atmosféricas (Duffie y Beckman, 2013).

SMARTS es un modelo desarrollado en el Laboratorio Nacional de Energía Renovable de EEUU (NREL, por sus siglas en inglés), y está basado en código Fortran conocido como SPCTRAL2, desarrollado también en NREL. Al usar SMARTS, el usuario puede elegir entre 10 atmósferas modelo preprogramadas o introducir sus propias condiciones para crear su atmósfera. Tiene una resolución espectral de 0.5 nm para λ de los 280-400 nm, 1 nm para λ entre los 400 y 1,750 nm y de 10 nm para λ de los 1,750 a los 4,000 nm y puede usarse para predecir la radiación directa, difusa y global en un día claro para una superficie horizontal o inclinada en 2002 longitudes de onda, desde los 280 hasta los 4,000 nm (Gueymard, 2004).

Para lograr valores de radiación predichos por SMARTS lo más cercanos a la realidad, se requiere la introducción de las condiciones atmosféricas al modelo. Las condiciones necesarias son la humedad relativa, temperatura promedio del día, temperatura en el momento para el que se hará la predicción, hora del día y día del año, latitud y longitud del sitio, y concentración de gases contaminantes dispersos en la atmósfera.

La aplicación, puede descargarse de forma gratuita desde el sitio de NREL: <https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/smarts.html>.

2.5 Procesos de oxidación avanzados

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) son una opción viable y ampliamente estudiada a nivel laboratorio para la remoción de contaminantes e inactivación de microorganismos (Rizzo et al., 2014). Los POA son procesos oxidativos que tienen como base la generación de especies de oxígeno altamente reactivas (EOR), por ejemplo los radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$); los más comunes están basados en la fotólisis del peróxido de hidrógeno o en la combinación de un semiconductor, un oxidante y la radiación UV (Malato et al., 2009; Rodríguez-Chueca et al., 2016). La gran desventaja

de estos procesos la representan sus altos costos, por lo que su combinación con tratamientos biológicos debe considerarse (Cesaro et al., 2013).

Los radicales hidroxilo son oxidantes químicos no selectivos con alto poder oxidante (Tabla 5) (Munter, 2001).

Tabla 5 Poder oxidante de algunas especies químicas.

Especie química	Poder oxidante
Cloro	1
Peróxido de hidrógeno	1.31
Ozono	1.52
Oxígeno atómico	1.78
Radical hidroxilo	2.05
Hueco positivo en TiO_2 , TiO_2^+	2.35

Tomada de Munter, 2001

2.5.1 Desinfección solar y fotólisis

El efecto de la radiación solar en la degradación de un químico o inactivación de microorganismos, depende del químico o microorganismos y de la cantidad de energía recibida (Wang y Xu, 2012).

La desinfección solar de agua (llamada SODIS), es un método sencillo de tratamiento aprobado por la Organización Mundial de la salud, está basado en el empleo de radiación solar, en combinación con calor, para lograr la inactivación de patógenos presentes en agua (Figueredo-Fernández et al., 2017). El método consiste en llenar botellas transparentes, usualmente fabricadas de tereftalato de polietileno (PET), con capacidad de uno o dos litros, y exponerlas a la radiación solar; para alcanzar la desinfección, una dosis mínima de radiación debe alcanzarse (Oates et al., 2003).

Las radiaciones UV-A, roja e infrarroja del sol, inactivan patógenos por las siguientes vías: interrupción de la replicación del ADN debido a la absorción de UV-A; la materia orgánica disuelta en el agua, al absorber radiación UV, desencadena reacciones fotoquímicas que dan formación a especies altamente reactivas como superóxidos,

peróxido de hidrógeno y radicales hidroxilo que dañan los microorganismos al oxidar componentes celulares; la radiación UV-A bloquea la cadena de transporte de electrones, inactiva sistemas de transporte, interfiere con el metabolismo y puede causar un aumento en la permeabilidad de la membrana (Berney et al., 2006). Finalmente, si la absorción de radiación roja e infrarroja es suficiente, el aumento de temperatura puede matar a los microorganismos. Los factores como temperatura ambiente, topografía y microclima y turbidez de la muestra afectan el proceso. Una temperatura ambiente mayor a 20°C mejora el proceso (Oates et al., 2003).

Los procesos de desinfección solar pueden mejorarse al agregar dosis pequeñas de peróxido de hidrógeno, que se descompone en agua y oxígeno, por lo que no requiere tratamiento posterior para su separación (Bichai et al., 2012).

La fotólisis del agua, por otro lado, se logra con radiaciones de longitudes de onda por debajo de los 190 nm que puede generar especies altamente oxidantes y reductoras capaces de degradar contaminantes presentes en el agua (Wang y Xu, 2012).

2.5.2 Fotocatálisis

La IUPAC define la fotocatálisis como el inicio o cambio en la velocidad de una reacción química por acción de radiación ultravioleta, visible o infrarroja que es absorbida por un fotocatalizador y participa en la transformación química de los reactivos (IUPAC, 2004).

La fotocatálisis se ha vuelto popular como medio de desinfección debido a que mediante radiación solar, puede provocarse la excitación de un fotocatalizador y desencadenar la producción de radicales libres capaces de inactivar bacterias, esporas, virus y protozoarios (Dalrymple et al., 2010). En los procesos fotocatalíticos, la radiación UV provoca la excitación de los electrones de la última capa del fotocatalizador y la generación de un hueco positivo en la banda de valencia y un electrón negativo en la banda de conducción (reacción 7) (Subramanian y Kannan, 2008). La fotocatálisis puede ser del tipo homogénea, cuando el fotocatalizador se agrega como partículas suspendidas de tamaño coloidal; o heterogénea, si el catalizador se encuentra inmovilizado (Ray y Beenackers, 1998).

Como fotocatalizadores, son varios los semiconductores que se han utilizado: óxido de zinc (ZnO), trióxido de tungsteno (WO₃), óxido férrico (Fe₂O₃), sulfuro de zinc (ZnS), dióxido de titanio (TiO₂), etc. (Turini et al., 2016).

2.5.2.1 Fotocatálisis con TiO₂

El dióxido de titanio es el semiconductor más estudiado para fotocatálisis debido a sus características positivas: bajo costo, naturaleza no tóxica, gran estabilidad química (Rodríguez-Chueca et al., 2016; Chen et al., 2015; Chen y Poon, 2009; Chu et al., 2007).

La energía de las bandas de Valencia y de conducción en TiO₂ han sido calculadas en +2.9 y -0.3 eV, respectivamente; por tanto, la energía para lograr la excitación de un electrón de una banda a la otra, puede calcularse con la ecuación 2, resultando en un ancho de banda de 3.2 eV. Si en la ecuación 1 despejamos la longitud de onda, tendremos entonces que la longitud de onda con la energía necesaria para excitar los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción del TiO₂, se encuentra en radiaciones con longitud de onda por debajo de los 387 nm (Figura 6).

Una vez activado el TiO₂, las cargas fotogeneradas en las bandas de valencia y conducción participan en reacciones de oxidación y reducción en su superficie (reacción 7). Especialmente, los huecos y electrones reaccionan con el agua adsorbida para formar EOR, como los radicales hidroxilo y superóxido (Carré et al., 2014). En estos procesos, pueden generarse además oxígeno singlete (¹O₂) y peróxido de hidrógeno (H₂O₂) (Cho et al., 2005). Todas las especies generadas en el proceso, radicales HO•, O₂⁻, H₂O₂ y O₂ juegan importantes roles en la fotocatálisis (Fujishima et al., 2007).



Reacción 7

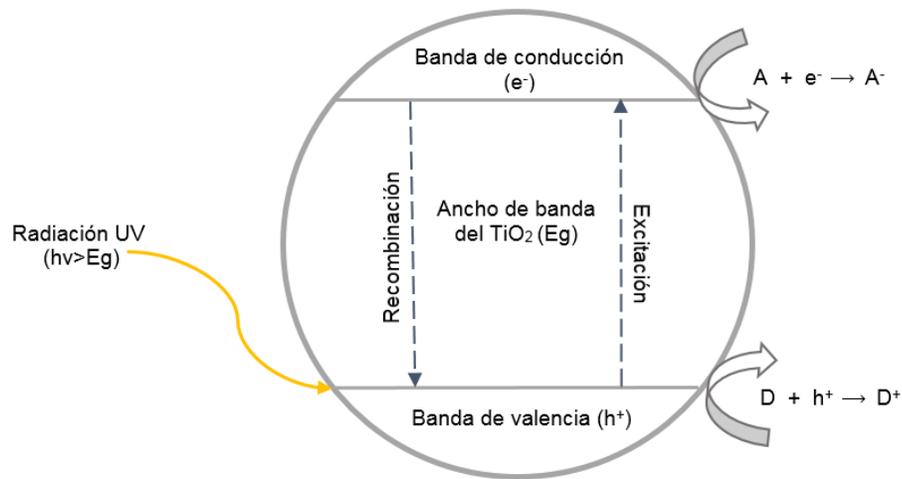


Figura 6 Fotocatálisis con TiO₂

Durante la desinfección por fotocatalisis con TiO₂, los constituyentes de los microorganismos reaccionan con las especies reactivas generadas en la superficie del catalizador provocando peroxidación de lípidos, alteración de proteínas o daño al ADN. Los mecanismos moleculares exactos para la desinfección por fotocatalisis no se han dilucidado (Carré et al., 2014; Gogniat y Dukan, 2007). Las reacciones de fotocatalisis ocurren principalmente en la superficie del fotocatalizador iluminado (Fujishima et al., 2007).

El TiO₂ presenta algunas desventajas importantes: la necesidad de irradiarlo con luz UV, que constituye un pequeño porcentaje de la luz solar, para lograr la excitación de sus electrones; y la recombinación del electrón y el hueco, lo que sucede en ausencia de aceptores de electrones (Figura 6) (Krysa et al., 2015). El dopaje del TiO₂ con diversos aniones y cationes metálicos o elementos no metálicos, logra la fotooxidación del catalizador con radiación de longitud de onda mayor, aumentando las eficiencias de la reacción (Uyguner et al., 2018; Chu et al., 2007; Fujishima et al., 2007; Cominellis et al., 2008). Para evitar dicha recombinación, la adición de oxidantes químicos se ha empleado en el pasado. El peróxido de hidrógeno por ejemplo, reacciona con los electrones de la banda de conducción (reacción 8) (Malato et al., 2009; Dillert et al., 1996).



El peróxido de hidrógeno se descompone en agua y oxígeno, por lo que se le considera un reactivo no tóxico, sin embargo, debe descomponerse totalmente después de su uso industrial, antes de su disposición (Cataldo, 2014). Los usos principales del peróxido de hidrógeno son como desinfectante y agente oxidante. En POA, es el oxidante más utilizado (Jones, 1999)

2.5.3 Ozonación

El ozono se produce cuando, al pasar por una fuente de energía, el O_2 se disocia en oxígeno atómico que choca con una molécula de O_2 y forma el gas inestable O_3 . Comúnmente, las plantas producen el ozono al pasar gas cargado de oxígeno por un arco eléctrico con un voltaje de 6 a 20 kV. Mediante difusores porosos en la base de torres de contacto se añade el ozono al agua. El tiempo de contacto en las torres va de 10 a 20 minutos. Al salir de la torre el aire, que contiene el ozono no disuelto en el agua (aproximadamente 20%), se hace pasar por un destructor de ozono para después expulsarse a la atmósfera. El ozono es inestable y se descompone a oxígeno elemental poco después de ser generado (U.S. Environmental Protection Agency, 1999; Organización Mundial de la Salud, 2008).

La reacción del ozono con sustancias orgánicas naturales aumenta la biodegradabilidad de éstas, medida con base en el carbono orgánico asimilable. Para eliminar las sustancias orgánicas biodegradables, que pueden provocar la proliferación de bacterias, la ozonización se complementa con un tratamiento posterior como la filtración, seguido de la aplicación de cloro. El O_3 degrada eficazmente plaguicidas y otras sustancias orgánicas (Organización Mundial de la Salud, 2008). Durante el tratamiento con ozono, la reacción de los contaminantes puede darse directamente con la molécula del gas, o con los radicales generados al reaccionar este con el agua ($OH\cdot$, $HO_2\cdot$). La reacción con los radicales libres es no selectiva e instantánea, mientras que el ozono es altamente selectivo para compuestos alifáticos insaturados y aromáticos y a grupos funcionales específicos (Goi, 2005).

De acuerdo con von Sonntag y von Guten (2012), el efecto de la ozonación sobre los microorganismos se da principalmente sobre los ácidos nucleicos. De acuerdo con

trabajos pioneros en el área, las lesiones sobre el ADN pueden provocar mutaciones y resultan fatales si no son reparadas (Hamelin y Chung, 1974; Ishizaki et al., 1978; Hamelin et al., 1978). Otros estudios sugieren que la envoltura celular también se ve altamente afectada (Dodd, 2012; Hunt y Mariñas, 1999). La efectividad del ozono como desinfectante depende de factores como el tipo de bacteria, la etapa de crecimiento, envoltura celular y la eficiencia de los mecanismos de reparación celular (Broadwater et al., 1973; Patil et al., 2011; Czekalski et al., 2016).

Entre los factores que más afectan el proceso de ozonación se encuentran el pH y la temperatura. En condiciones ácidas el ozono se encuentra en su forma molecular y en condiciones alcalinas se descompone para formar $\text{HO}\cdot$, $\text{HO}\cdot_2$ y $\text{HO}\cdot_3$. La reacción entre el ion hidróxido y el ozono molecular lleva a la formación de radicales O_2^- y HO_2 que a través de diversos pasos llevan a la formación de $\text{OH}\cdot$ (Yasar et al., 2006).

Los parámetros clave de control en un proceso de desinfección por ozonación son la dosis, el mezclado y el tiempo de contacto. Un proceso eficiente sucede en la mayor disolubilidad de ozono en agua, dado que la desinfección depende de la transferencia de ozono al ARM (U.S. Environmental Protection Agency, 1999).

Las ventajas de la desinfección de ozono, según enumera la U.S. Environmental Protection Agency (1999), son:

- Mayor efectividad del ozono en la destrucción de virus y bacterias, al compararse con cloro.
- Tiempos de contacto cortos (10-30 min).
- El O_3 se descompone a gran velocidad, por lo que el proceso no deja residuos que requieran remoción posterior.
- No se ha observado recrecimiento de organismos después del proceso de ozonación.
- El ozono se genera en el sitio, por lo que su almacenamiento y transporte no son un problema.

- La ozonación eleva el oxígeno disuelto (OD) en el agua tratada por lo que no es necesario airear la muestra antes de su descarga en cuerpos de agua.

La misma Agencia, señala las siguientes desventajas:

- La dosis bajas de O₃ podrían no ser suficientes para inactivar virus y esporas.
- Es un proceso más complejo que la cloración o la desinfección mediante radiación UV, ya que requiere equipo sofisticado.
- Se requiere equipo fabricado de materiales resistentes (por ejemplo, acero inoxidable), dado que el O₃ es altamente corrosivo.
- Cuando el agua a tratar contiene altos niveles de sólidos suspendidos, demanda bioquímica de oxígeno (DBO), demanda química de oxígeno (DQO) y carbón orgánico total, los precios del proceso resultan elevados.
- El O₃ es potencialmente tóxico, por lo que su manejo requiere estrictas medidas de seguridad.
- El consumo eléctrico del proceso hace que el costo sea elevado.

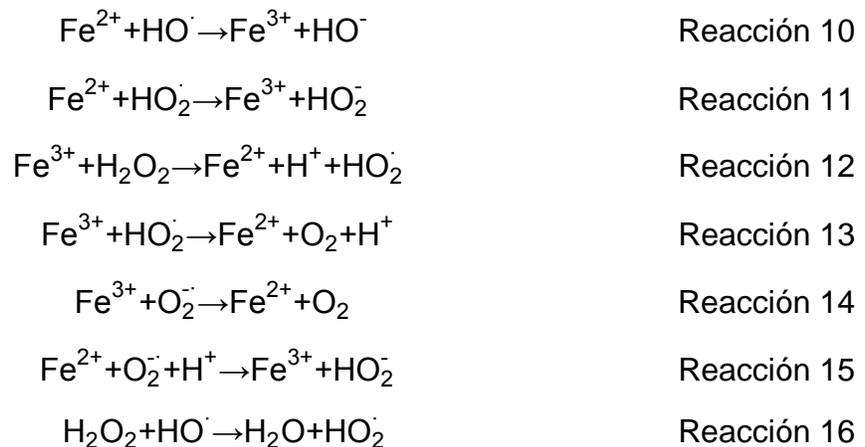
2.5.4 Procesos fenton y fotofenton

La producción de radicales OH• por reacciones fenton se produce por medio de la adición de H₂O₂ a sales de Fe²⁺. Es potencialmente útil para destruir contaminantes, ya que es muy efectivo para la generación de radicales OH• (Pantoja, 2015).

La primera descripción del procesos se hizo por Fenton en 1984, en un estudio mediante el que describía la degradación de ácido tartárico por H₂O₂ en la presencia de sales Fe²⁺ (Fenton, 1984). Posteriormente, se propuso que la formación del radical HO• es el oxidante responsable de la reacción de Fenton (Haber y Weiss, 1934).

En medio acuoso con pH ácido, las reacciones entre H₂O₂ y Fe²⁺ son las siguientes (reacciones 9-16):





El proceso limitante en las reacciones fenton es la regeneración de Fe^{3+} en Fe^{2+} . En presencia de sustancias orgánicas, el proceso se vuelve más complicado por la reacción de estas con los radicales producidos. La reacción de fenton se detiene cuando la regeneración de Fe^{2+} se vuelve demasiado lenta o se forman complejos de hierro estables. Si se irradian dichos compuestos con una longitud de onda menos a 580 nm, éstos se fotoreducen (Klamerth, 2011). El primer paso en dicha fotoreducción es la reacción de transferencia de cargas ligando al metal como consecuencia de la disociación de los complejos intermediarios (Zepp et al., 1992).

El pH es el factor con mayor influencia en los procesos Fenton, según algunos autores, el pH ideal es 2.8 debido a que en este pH no hay precipitación y la especie de hierro predominante es el $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, que es el complejo de hierro más fotoactivo (Pignatello, 1992; Safarzadeh-Amiri et al., 1996).

2.6 Modelos matemáticos de desinfección

Existen un gran número de modelos matemáticos que intentan predecir la tasa de desinfección a alcanzar mediante diferentes métodos. El ajuste de los datos a un modelo es un proceso complejo basado en el método de mínimos cuadrados, que se simplifica con el uso de herramientas como la desarrollada por Geeraerd et al. (2005), GlnaFit es una extensión para Microsoft Excel que permite graficar los datos obtenidos

de la experimentación y compararlos con diferentes modelos matemáticos propuestos para explicar la desinfección microbiana (Rodríguez-Chueca et al., 2016). La elección del mejor modelo para los datos experimentales se hace basándose en dos parámetros de ajuste, R^2 y la raíz del error cuadrático medio (RMSE, por sus siglas en inglés). Un R^2 de 1 indica un ajuste perfecto de los datos con el modelo, mientras que un valor de RMSE deberá aproximarse a cero si el modelo ajusta adecuadamente con los datos (Rodríguez-Chueca et al., 2016; Berney et al., 2006).

2.6.1 Modelo lineal

El modelo lineal asume que todos los microorganismos presentes en una muestra tiene la misma sensibilidad al desinfectante. Plantea una desinfección que sigue una cinética de primer orden con una relación log-lineal representada por la ecuación 6 (Geeraerd et al., 2005):

$$N=N_0e^{-k \cdot t} \quad \text{Ec. 6}$$

donde N y N_0 representan la cantidad de microorganismos viables al principio del proceso y después de cierto tiempo, t es el tiempo de desinfección y k representa la constante de inactivación en una reacción de primer orden.

2.6.2 Modelos lineal+hombro y lineal+cola

El modelo introduce el término C_c , referente al estado fisiológico de las células. Tiene 4 grados de libertad: los estados iniciales cantidad de microorganismos y estado fisiológico y los parámetros constante máxima de inactivación k y población microbiana residual N_{res} . Está compuesto por dos partes, la primera corresponde al modelo lineal de cinética de primer orden y la segunda describe un efecto de “hombro” basado en la hipótesis de la existencia de componentes protectores alrededor de las células, la duración del hombro (SI) representa el tiempo necesario para vencer estos componentes (Geeraerd et al., 2005). Usualmente, se sustituye el parámetro C_c por la duración del hombro que tiene unidades de tiempo (Giannakis et al., 2015). El modelo está representado por la ecuación 7:

$$N=N_0 \cdot e^{-k \cdot t} \left[\frac{e^{k \cdot SI}}{1+(e^{k \cdot SI}+1) \cdot e^{-k \cdot t}} \right] \quad \text{Ec. 7}$$

El modelo lineal+cola supone que la inactivación comienza siguiendo una cinética lineal de primer orden, pero hay una población residual resistente (N_{res}) que no sufre cambios considerables en cierto tiempo (Geeraerd et al., 2005). La ecuación 8 representa al modelo:

$$N=(N_0-N_{res})e^{-k \cdot t}+N_{res} \quad \text{Ec. 8}$$

2.6.3 Modelo Weibull

Mientras que en modelos que siguen una inactivación de primer orden se considera que todos los individuos microbianos presentan la misma resistencia a las condiciones externas, el modelo de Weibull asume que la resistencia de las bacterias es heterogénea y por tanto cada célula requiere de diferente tiempo de contacto con el desinfectante para ser inactivada (Rodríguez-Chueca et al., 2016).

Este modelo representa la forma acumulativa de la densidad de probabilidad de Weibull para la resistencia a la desinfección de células microbianas individuales. Introduce el término δ para representar el tiempo de tratamiento necesario para alcanzar la primer reducción decimal en la población bacteriana y p , un parámetro de forma de la curva: cuando $p>1$, tendrá forma convexa, cuando $p<1$, la curva será cóncava (Geeraerd et al., 2005; Giannakis et al., 2015). Está representado por la ecuación 9:

$$\frac{N}{N_0}=10^{-\left(\frac{t}{\delta}\right)^p} \quad \text{Ec. 9}$$

2.6.4 Modelo bifásico

Este modelo supone la existencia de dos sub poblaciones microbianas con resistencias diferentes al proceso de desinfección. El modelo bifásico está representado por la ecuación 10:

$$\log \frac{N}{N_0}=\log(fe^{-k_1 \cdot t}+(1-f)e^{-k_2 \cdot t}) \quad \text{Ec. 10}$$

donde el término f representa una fracción de la población con una constante de inactivación k_1 , la otra subpoblación, de fracción $1-f$, es más resistente al proceso y por tanto tiene una constante de inactivación diferente, representada por k_2 en la ecuación del modelo (Geeraerd et al., 2005; Rodríguez-Chueca et al., 2016).

III. JUSTIFICACIÓN

Los métodos existentes para tratar el agua residual municipal son muy diversos y generalmente del tipo biológico (Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales, Comisión Nacional del Agua, 2012), los cuáles transforman materia orgánica en biomasa y gases, siendo los lodos activados el proceso biológico de tratamiento de aguas más utilizado actualmente. La misma diversidad no se aplica a los procesos de desinfección, la cloración es el proceso más utilizado en la desinfección de efluentes municipales, empero, el uso de cloro como desinfectante presenta diversos problemas, tales como la alta toxicidad en organismos acuáticos, también es altamente corrosivo y tóxico y en presencia de materia orgánica remanente en el efluente, genera compuestos organoclorados altamente peligrosos. La cloración es un proceso de alto costo y el cloro residual presente en el efluente es inestable en presencia de altas concentraciones de materiales con demanda de cloro (Dalrymple et al., 2010; EPA, 1999; Gopal et al., 2007; Kim et al., 2003).

La formación de los subproductos de la desinfección por cloro, demanda la búsqueda de nuevos procesos de desinfección o la optimización de los ya existentes. La Planta de tratamiento de agua residual Sur en la ciudad de Durango, trata diariamente una gran cantidad de agua, aproximadamente 300 L/s. Después del tratamiento biológico (lodos activados) el efluente se clora para inactivar los microorganismos presentes.

IV. OBJETIVOS

4.1 Objetivo general

Estudiar la respuesta a procesos de fotólisis y fotocátalisis solar y ultravioleta, de microorganismos coliformes presentes en agua residual municipal tratada mediante procesos biológicos de lodos activados, y proponer los parámetros fisicoquímicos óptimos para el tratamiento de agua residual municipal en ciclo continuo de la PTAR “Sur” de la Ciudad de Durango, Dgo., México, mediante procesos de oxidación avanzada con fuente de energía solar y UV.

4.2 Objetivos específicos

1. Caracterizar las muestras de agua residual municipal tratadas mediante lodos activados, para identificar los posibles parámetros que pueden intervenir en el tratamiento.
2. Someter las muestras a procesos de fotólisis y fotocátalisis, solar y UV, para determinar la respuesta de las poblaciones de microorganismos coliformes presentes en ellas.
3. Identificar los parámetros con mayor influencia en la respuesta microbiana.
4. Determinar parámetros fisicoquímicos óptimos de operación para un reactor de funcionamiento continuo.

V. METODOLOGÍA

5.1 Procesos solares

5.1.1 Muestras

Las muestras de agua residual municipal empleadas en los procesos de inactivación con radiación solar, fueron recogidas de la Planta de Tratamiento de Aguas residuales Sur (PTAR-Sur), localizada en la Ciudad de Durango, Dgo., México. La PTAR- Sur se encuentra localizada en el km 3.8 de la carretera Durango-Mezquital, en las coordenadas 23°58'31"N y 104°38'13"W (Figura 7) (Reyes, 2016). La planta inició operaciones en el año 2010 y tiene una capacidad de diseño de 600 L/s. A la fecha, el agua tratada por la planta se estima en 10,920,249 m³/año (340 L/s). El costo aproximado del tratamiento es de \$0.68 MXN por m³.



Figura 7 Vista aérea de la PTAR Sur, en la ciudad de Durango.
Figura tomada de Google Earth.

El tratamiento que recibe el agua en la PTAR Sur consta de un tratamiento primario para retirar sólidos grandes presentes en el agua (cribado) y desarenador (Figura 8).



Figura 8 Recepción y cribado del agua residual en la PTAR Sur

El tratamiento secundario se brinda a través de un sistema de lodos activados (Figura 9) donde se separan los lodos, que son también tratados en la planta.



Figura 9 Lodos activados en la PTAR Sur

Como etapa final, el agua recibe un tratamiento terciario (cloración), para eliminar los microorganismos presentes en el efluente (Figura 10). El agua es vertida para su aprovechamiento en la acequia conocida como “Arroyo seco”, de donde se extrae para usarla en riego agrícola en los campos del área por donde pasa dicha acequia.



Figura 10 Canal de cloración en la PTAR Sur

Para la realización de los experimentos, en recipientes limpios con capacidad de 10 L, se tomaron muestras de agua posteriores a su tratamiento biológico (círculo amarillo Figura 7), antes de la cloración. El agua se llevó inmediatamente al laboratorio y fue tratada el mismo día. Cuando no fue posible el experimento, la muestra se mantuvo en refrigeración.

5.1.2 Reactor utilizado en los procesos solares

Los experimentos fotólisis y fotocátalisis solar se llevaron a cabo en reactor formado por una estructura metálica que soporta un contenedor de acrílico; además, está dotado de una tubería de PVC con orificios (en la parte superior del contenedor) por donde fluye el agua. Después de su paso por el reactor, el agua se recupera en un recipiente desde donde se recircula con ayuda de una bomba simple (BioPro Modelo H-331). Dentro del reactor, se coloca una placa de vidrio simple comercial esmerilado de 0.1 m² de superficie (0.30mx0.33m), usada como soporte para el fotocatalizador TiO₂ (limpia en el caso de experimentos de fotólisis) (figura 11). Se realizaron dos experimentos simultáneamente (Figura 12).



Figura 11 Reactor y placa de vidrio utilizado en los procesos solares



Figura 12 Trabajo simultáneo en dos reactores de 0.1 m²

5.1.3 Descripción de los experimentos con radiación solar

En esta etapa de experimentación, se utilizó siempre luz solar como fuente de energía, la radiación solar entre las longitudes de onda 400 y 1100 nm fue medida por la estación meteorológica de la Secretaría de Recursos Naturales y Medio Ambiente del estado de Durango (SRNyMA), utilizando un piranómetro (Global Water's, modelo WE300 Solar Radiation Sensor, EUA), localizada a aprox. 2 km del lugar donde se llevó a cabo la experimentación. La hora de inicio de los experimentos se seleccionó mediante el análisis de los datos de radiación del año previo a la realización de esta investigación (2015), para determinar el período del día donde se alcanzan las mayores radiaciones en la ciudad de Durango. Los días de experimentación se seleccionaron considerando buenas condiciones climáticas, por tanto, se descartaron días nublados (donde la incidencia de luz UV es menor) o con vientos superiores a los 10 km/h, ya que, al ser el proceso un sistema abierto, es especialmente susceptible a la contaminación.

Los experimentos se realizaron en las instalaciones de la PTAR Oriente de la Ciudad de Durango, donde amablemente se permitió el uso del laboratorio para los análisis microbiológicos y químicos necesarios.

El reactor se colocó con una inclinación de 20° y un ángulo azimutal de 180° (de cara al sur).

Previo al tratamiento, se midió pH, DBO₅ y NMP de organismos coliformes fecales presentes en las muestras. Se trató un volumen de 2 L por experimento, a los cuáles se ajustó el pH en 3 magnitudes de pH inicial: 5, 7.5 y 9; el ajuste de pH al principio del experimento se logró con la adición de soluciones de HNO₃ y NaOH, ambos grado reactivo (Sigma-Aldrich). Una vez ajustado el pH a la muestra, se comenzó a recircular en el reactor, agregando inmediatamente la dosis de H₂O₂ necesaria para medir el efecto de este parámetro (dosis de H₂O₂) sobre los resultados. Dos dosis se probaron: 0 y 1 mM de H₂O₂/L de muestra. El flujo volumétrico en el reactor fue de 165 L/h, parámetro optimizado previamente en investigaciones previas (Pantoja, 2015).

Los experimentos de desinfección mediante UV-Vis y UV-Vis/H₂O₂ se hicieron usando la placa de vidrio limpia. Para los experimentos de fotocatalisis, el TiO₂ usado como catalizador de la desinfección fue de la marca Degussa P-25, compuesto por un 80% en su forma anatasa y 20% en su forma rutilo, y una superficie específica de 50 m²/g (Yurdakal et al., 2007; Rincón y Pulgarín, 2004).

La fijación del catalizador a la placa de vidrio se realizó preparando una solución coloidal al disolver 200 mg de TiO₂ en 50 ml de agua, la solución se distribuyó sobre la placa por aspersion (Figura 13), la placa fue utilizada después de la completa evaporación del agua de la solución (Stintzing, 2003; Gutiérrez-Alfaro et al., 2015).



Figura 13 Aspersion de la solución de fotocatalizador sobre la placa de vidrio

Una vez iniciada la recirculación de la muestra en el reactor y añadida la dosis necesaria de H₂O₂ para el experimento (tiempo 0), se comenzó a contar el tiempo y se retiraron alícuotas en los tiempos 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60 y 90 min de reacción. Las alícuotas se mantuvieron en refrigeración a 4°C hasta el final del experimento, cuando fueron analizadas para medir la cantidad de microorganismos coliformes fecales por el método del número más probable en medio A-1 (APHA, 1995a). Cada experimento se realizó por duplicado.

5.1.4 Diseño experimental y análisis estadístico

Para la parte experimental en su etapa solar, se siguió un diseño experimental del tipo factorial con covariables y mediciones repetidas. Los factores a considerar fueron el

tipo de tratamiento: desinfección y fotocátalisis solar; el pH con tres niveles: 5, 7.5 y 9; el tercer factor fue la dosis agregada de H₂O₂, para la que se probaron las dosis 0 y 1 mMol de H₂O₂/L muestra.

El valor inicial de microorganismos coliformes fecales, la temperatura ambiente y la radiación solar directa recibida por el reactor en las longitudes de onda entre 400 y 1100 nm, se tomaron como covariables en el estudio.

La ecuación de modelo experimental 2x3x2 se denota a continuación (ecuación 11):

$$y_{ijkl} = \mu + A_i + B_j + C_k + \theta + \beta + \gamma + AB_{ij} + AC_{ik} + Ai\beta + AC_{jk} + ABC_{ijk} + AB_{ij}\beta + AC_{ik}\beta + ABC_{ijk}\beta + \varepsilon_{ijkl}$$

Ec. 11

Donde y_{ijkl} es la variable de respuesta, siendo el NMP/100 mL de coliformes fecales de la muestra, μ y ε_{ijkl} son la media general y el error del modelo respectivamente. Los factores fueron el proceso (A_i), el factor pH (B_j) y el tercer factor fue la dosis de H₂O₂ (C_k). Las covariables fueron la radiación solar (β), la temperatura ambiental promedio durante el tratamiento (γ) y la concentración inicial de coliformes fecales (θ) en el experimento (NMP/100 ml al t=0 min).

Los datos obtenidos se analizaron mediante un ANOVA al diseño factorial 2x3x2 con covariables, usando el paquete estadístico SAS 9.0 (SAS Institute Inc, USA), para encontrar los factores, covariables e interacciones entre ellos, que tienen efecto significativo sobre la variable de respuesta. Se obtuvieron gráficas de superficie de respuesta en el programa Statistica 7 (StatSoft, 1984-2004) para encontrar los valores óptimos de pH y dosis de H₂O₂ en ambos procesos.

Se realizaron gráficas de respuesta para ambos procesos: desinfección solar y fotocátalisis.

5.1.5 Análisis cinético

La determinación de las constantes cinéticas de la inactivación en los procesos se hizo mediante la herramienta para Microsoft Excel de ajuste del modelo, propuesta por Geeraerd et al. (2005). Los modelos probados fueron: el modelo de regresión log-lineal obedeciendo una reacción de primer orden, el modelo log-lineal con hombro, log-lineal

con cola, Weibull y bifásico. Se promediaron los resultados de cada experimento y su duplicado. El mejor modelo se seleccionó con base en los valores de R^2 y la RMSE, cuando los valores entre dos modelos resultaron muy cercanos, se eligió al modelo más simple.

5.1.6 Análisis de las dosis de radiación UV

Las dosis de radiación UV-A y UV-B recibidas por la muestra, se determinaron mediante el uso del software SMARTS versión 2.9.5 (Gueymard, 2005), tomando como datos para su introducción al sistema, la temperatura ambiente en el momento del experimento, la temperatura promedio del día del experimento, la humedad relativa y la presión medidos por la estación meteorológica de la SRNyMA y considerando a la radiación como constante a lo largo del experimento.

El análisis se realizó, además, considerando la altitud y coordenadas geográficas de la ciudad de Durango (1885 msnm, 24 y -104°), la estación en que se realizó el experimento (primavera, verano, otoño o invierno), una contaminación ligera en la zona de la experimentación, 400 ppmv de CO₂ como promedio y una constante solar de 1367 W/m². El modelo de aerosoles en la atmósfera usado fue el propuesto por Shettle and Fenn (1979). El albedo de la zona donde se llevó a cabo la experimentación, importante para el cálculo de la radiación dispersada por la superficie, fue considerado como una superficie no lambertiana de suelo desnudo. La radiación UV-A y UV-B se determinó para cada experimento, después, se calcular las dosis de radiación alcanzadas por el reactor en diferentes periodos de tiempo, y se relacionó con la aparición de hombros o la radiación necesaria para alcanzar buenos niveles de inactivación de microorganismos.

No toda la muestra tratada en los experimentos se encuentra iluminada de forma permanente pues gran parte del agua se encuentra en el recipiente colector o en la tubería, por lo que se calculó la proporción de muestra iluminada I en cualquier momento del experimento como sigue (ecuación 12):

$$I = \frac{A_i}{V_t} \quad \text{Ec. 12}$$

donde A_i representa el área que recibe radiación y V_t al volumen de agua total en el experimento (Gutiérrez-Alfaro et al., 2015).

La dosis de radiación UV acumulada en la superficie del agua se calculó entonces como sigue (ecuación 13):

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + UV_n \cdot (t_n - t_{n-1}) \cdot I \quad \text{Ec. 13}$$

donde $Q_{UV,n}$ es la dosis de radiación UV acumulada, UV_n es la irradiancia de la radiación UV calculada mediante SMARTS para el intervalo de tiempo en $W\ m^{-2}$, t_n es el periodo de exposición a la radiación e I es la proporción de muestra iluminada, definida en la ecuación anterior.

5.2 Procesos con radiación UV-C

5.2.1 Muestras

Las muestras de agua residual para la experimentación con lámpara de luz UV se colectaron de la Estación depuradora de aguas residuales (EDAR) de la ciudad de Salamanca, España, en las coordenadas $40^{\circ}58'17''$ N y $5^{\circ}42'53''$ W (

figura 14).



Figura 14 Vista aérea de la EDAR Salamanca

La EDAR Salamanca tiene un proceso formado por el tratamiento primario, para remoción de sólidos, grasas y arena; tratamiento biológico por medio de lodos activos y finalmente un tratamiento terciario que consiste en la cloración del agua previa a su descarga (Figura 15). Las muestras se recogieron en recipientes de 20 L de capacidad y fue necesario un volumen de 50 L de muestra por experimento.



Figura 15 Último paso en el tratamiento del agua

5.2.2 Reactor

El reactor utilizado fue del tipo pistón vertical con entrada en la parte inferior y salida en la parte superior, el sistema cuenta con un tanque para la muestra con capacidad de 200 L, una bomba de 1 hp para la recirculación de la muestra, un filtro de sólidos de 50 μm y un rotámetro para la medición del flujo de agua que entra en el cuerpo del reactor (figura 16).

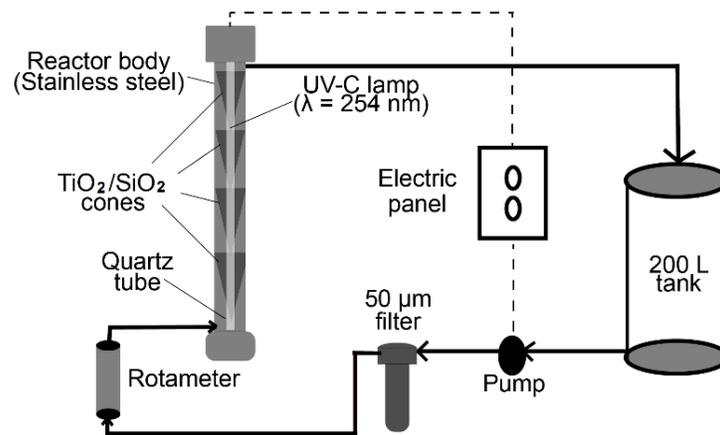


Figura 16 Esquema del sistema de tratamiento usado en la experimentación con radiación UV-C

(Tomada de Núñez-Núñez et al., 2018).

El cuerpo del reactor está hecho de acero inoxidable con paredes internas pulidas para que la radiación que alcanza su superficie sea reflejada hacia la muestra en el interior y tiene un nanómetro en la parte inferior y otro en la superior (Figura 17) (Pantoja et al., 2015).



Figura 17 Sistema de tratamiento usado en la experimentación con radiación UV-C

Para los experimentos de fotocatalisis, el catalizador usado fue UBE (UBE Industries, Japón, Figura 18), que consiste en TiO_2 soportado en una malla de fibra de SiO_2 ,

contenida en mallas cónicas aseguradas sobre varillas para inmovilizarlas (Figura 18a), se usaron 4 mallas en los experimentos. El fotocatalizador UBE se introduce en el cuerpo del reactor, entre la pared y la lámpara (Figura 18b).

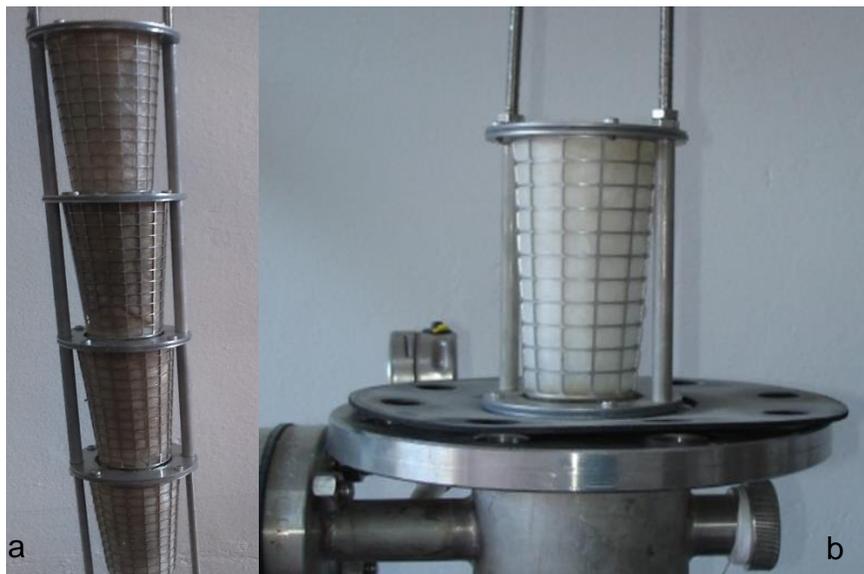


Figura 18 Fotocatalizador UBE utilizado en los experimentos
(a) 4 mallas cónicas inmovilizadas sobre varillas, (b) el catalizador se introduce en el reactor y se localiza entre la lámpara y la pared.

La radiación usada en estos experimentos se obtiene mediante una lámpara de mercurio a baja presión (marca Philips, formato T5), que emite radiación UV-C con un pico de emisión en 254 nm. La lámpara se introduce en un tubo de cuarzo transparente para evitar que entre en contacto con la muestra y se ubica en el centro del reactor (Figura 16).

5.2.3 Descripción de los experimentos

Al realizarse esta parte de la experimentación con radiación provista por lámparas UV, el día, condiciones climáticas, radiación solar, etc., fueron descartadas como influyentes en el proceso.

Los experimentos se llevaron a cabo en las instalaciones del Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico del Agua de la Universidad de Salamanca, en España. Previo

al tratamiento, se determinó el pH y UFC de coliformes totales y *E. coli*. Se trató un volumen de 50 L por experimento, a los cuales se ajustó el pH en 3 magnitudes 6, 7.5 y 9; el ajuste del pH se logró iniciando su recirculación en el reactor (sin prender la lámpara) y adicionando a la muestra en el tanque soluciones de ácido sulfúrico e hidróxido de sodio (Scharlau, España), se dejó recircular la muestra para lograr su homogeneización. Una vez ajustado el pH al deseado, se agregó la dosis de H₂O₂ (Panreac, España) necesaria para medir el efecto de este parámetro (dosis de H₂O₂) sobre los resultados: 0 y 0.5 mM H₂O₂/L de muestra. Se fijó un flujo en el reactor de 500 L/h.

Los experimentos iniciales se realizaron sin lámpara UV sin y con catalizador, durante 60 min, para verificar que el paso de la muestra por el reactor, el filtro y los conos de catalizador tenían sobre el conteo bacteriano. Se tomaron alícuotas en los tiempos 0, 10, 20, 30, 45 y 60 min y se cuantificó *E. coli*.

El resto de los experimentos se realizaron por 60 min, tomando alícuotas a la entrada del tanque contenedor de la muestra de 100 ml para cuantificación de *E. coli* y coliformes totales (CT) y de 10 ml para determinar la cantidad remanente de H₂O₂.

5.2.4 Análisis microbiológico

El análisis microbiológico para determinación de *E. coli* y CT se realizó por la técnica de vertido en placa (APHA, 1995b), usando agar Chromogenic agar (Scharlau, España), que mediante coloración, permite diferenciar las colonias de *E. coli* de las de otros coliformes presentes en la muestra. Las alícuotas tomadas en diferentes tiempos del experimentos se llevaron a una cabina de seguridad biológica (ESCO, Reino Unido) donde se hicieron diluciones decimales en agua peptonada estéril. En placas Petri se vertió 1 ml de la muestra o dilución, se agregaron 15 ml del medio preparado según las especificaciones del fabricante y se movió la placa en forma describiendo círculos hasta lograr la completa homogeneización de la muestra y el medio. Después de solidificado el medio, las placas se colocaron en una incubadora (Mettler, Alemania) y se incubaron a 37°C. Después de 24 h de incubación, se hizo un conteo

visual de las UFC presentes en cada placa, donde la *E. coli* mostró coloración púrpura, mientras que el resto de los coliformes se presentaron como colonias de coloración rosa o rojo. Los CT resultan de la suma de colonias de *E. coli* y otros coliformes.

5.2.5 H₂O₂ remanente

La cuantificación de H₂O₂ remanente en los diferentes tiempos de reacción se realizó mediante el método reportado por Klammerth (2011), usando una solución de oxisulfato de titanio (Sigma-Aldrich, Alemania). El método se fundamenta en la formación de un compuesto, producto de la reacción del oxisulfato de titanio y el H₂O₂, de coloración amarilla con un pico de absorbancia en 410 nm de longitud de onda.

Para realizar las lecturas de absorbancia, la muestra se pasó a través de un filtro de 0.22 µm; a continuación, 5 ml de la muestra filtrada se mezclaron con 0.5 ml de oxisulfato de titanio y 1.5 ml de la mezcla se transfirieron a celdas de vidrio. La absorbancia se midió en un espectrofotómetro de la marca Beckman, modelo DU 520 (Beckman Coulter Inc., EUA), comparándola posteriormente con una curva de calibración preparada con estándares con concentraciones de 0.05 hasta 2 mM de H₂O₂, con una R² de 0.99. Agua destilada, también mezclada con oxisulfato de titanio y filtrada, fue usada como blanco.

5.2.6 Diseño experimental y análisis estadístico

Se utilizó un diseño factorial 2x3x2 con covariables y mediciones repetidas, donde los factores considerados fueron el tratamiento (fotólisis y fotocátalisis), el pH inicial de la muestra (6, 7.5 y 9) y la dosis de H₂O₂ añadida al inicio del experimento (0 y 0.5 mM de H₂O₂/L de muestra). La cantidad inicial de microorganismos presente en la muestra se tomó como covariable en el proceso. Por medio del software SAS (SAS Institute Inc, EUA), se hizo un análisis de covarianza (ANCOVA) de los datos.

La siguiente ecuación (ecuación 15), corresponde a la del diseño experimental:

$$y_{ijkl} = \mu + t_i + P_j + pH_k + D_l + t_i D_l + t_i pH_k + pH_k D_l + aC + \epsilon_{ijkl} \quad \text{Ec. 15}$$

donde y representa las UFC/100 ml, μ la media general, t el tiempo de toma de la muestra, P el tipo de proceso, pH la magnitud inicial de pH, D la dosis adicionada de H_2O_2 , a el coeficiente de regresión de la covariable, C es la covariable UFC inicial (UFC_0) y ε el error.

Las constantes cinéticas de la reacción de inactivación para *E. coli* y CT de los experimentos se compararon por t-student por medio de la ecuación (ecuación 16):

$$t = \frac{(k_1 - k_2)}{\sqrt{\frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2}}} \quad \text{Ec. 16}$$

Donde t representa la t-student, k_1 la constante de inactivación fotocatalítica (K_{fc}), k_2 la constante fotolítica (k_f), σ_1 y σ_2 las varianzas y n_1 y n_2 , el número de observaciones en los experimentos.

5.2.7 Análisis cinético

Los parámetros cinéticos de la reacción de inactivación para *E. coli* y CT se determinaron para cada experimento marcado por el diseño experimental. El orden de reacción (n), el tiempo de vida media (τ) y la k_f se determinaron por medio de la cinética formal de inactivación de microorganismos, en el método log-lineal (Pantoja et al., 2015; Rincón y Pulgarín, 2004).

La constante fotocatalítica k_{fc} se determinó mediante la ecuación 17 (Malato et al., 2009; Kuhn y Försterling, 2000):

$$N = N_0 e^{-(K_{fc}) \cdot t} \quad \text{Ec. 17}$$

donde N corresponde a UFC/100 ml en el tiempo t , N_0 representa UFC inicial y t es el tiempo en que se alcanza la inactivación microbiana. Mayor información sobre la ecuación puede encontrarse en la sección de anexos (anexo 2).

Las curvas cinéticas fueron obtenidas mediante la relación N/N_0 vs t (Lente, 2018) para ambos todos los experimentos realizados.

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Procesos solares

6.1.1 Niveles de radiación incidentes

Según los datos obtenidos de la estación meteorológica situada en el CIIDIR-Durango, que mide radiación solar recibida por una superficie horizontal en las longitudes de onda de 400 a 1100 nm, la radiación durante los meses de abril a octubre del año 2016 tuvo la siguiente distribución (Figura 19):

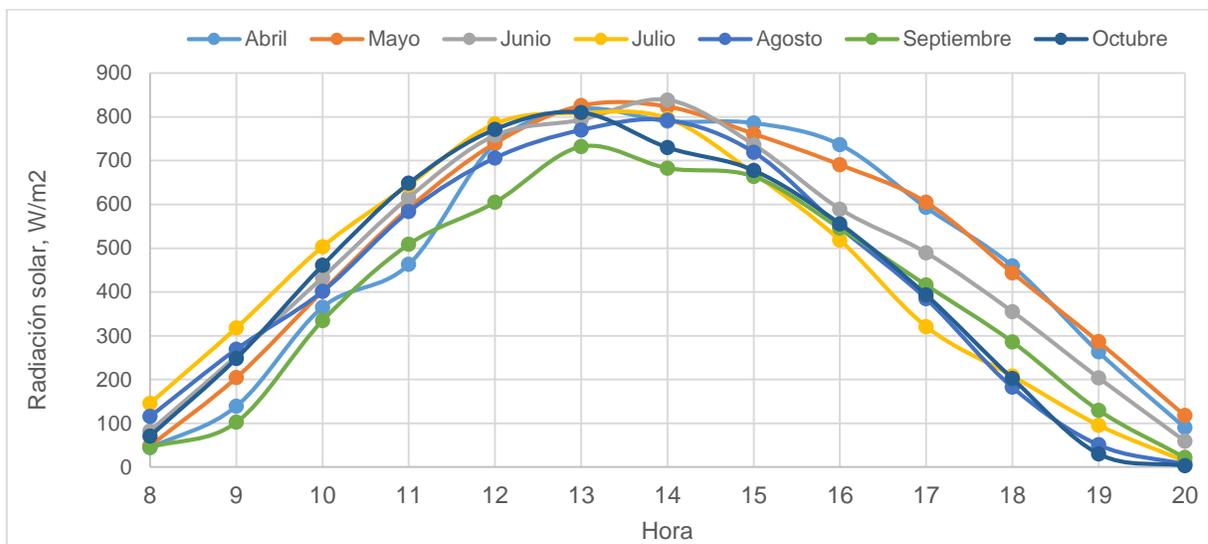


Figura 19 Distribución de la radiación solar por horas en los meses de abril a octubre del 2016 en la ciudad de Durango

El análisis del año previo (2015), mostraba la misma tendencia, por lo que los experimentos realizados durante el 2016 se realizaron entre las 11 am y 4 pm. De acuerdo con Diffey (2002), entre el 50 y el 60% de la radiación UV en un día de verano se recibe en las 4 horas alrededor de las 13 horas. Como lo muestra la Figura 19, durante el 2016 la radiación mensual promedio más alta se percibió durante el mes de junio, a las 2 pm. A partir de las 9 am, en todos los meses analizados, la radiación promedio mensual sobrepasa los 100 W/m², y hasta las 6 pm, los niveles promedio de radiación alcanzaron los 200 W/m². Cabe destacar cómo los meses previos al inicio de la temporada de lluvias, abril y mayo, la radiación promedio fue baja al inicio del

día, pero son esos meses los que mantienen los niveles más altos por la tarde. Contrariamente, los meses de la temporada de lluvias comienzan con días con niveles promedio de radiación mayores, pero después de alcanzar los niveles máximos (2 pm), descienden por debajo del nivel de los otros meses. Datos como estos, arrojados por el análisis de radiación, resultan importantes para la toma de decisiones sobre los meses y horarios adecuados para correr experimentos con radiación solar, y cuándo deberán emplearse lámparas de radiación ultravioleta.

6.1.2 Inactivación de microorganismos coliformes fecales mediante procesos UV-Vis y UV-Vis/H₂O₂

La figura 20 muestra los resultados de inactivación obtenidos en los experimentos realizados bajo radiación UV-Vis propuestos en esta tesis. Como puede observarse, en los procesos realizados sin adición de 1 mM de H₂O₂/L de muestra, se tiene un retraso en el comienzo de inactivación (hombro), excepto en el experimento realizado bajo un pH inicial de 9, donde pareciera que la adición de H₂O₂ entorpece el proceso de inactivación hasta el tiempo 20, donde el número de microorganismos cae visiblemente (figura 20). Rodríguez-Chueca et al. (2016), realizaron experimentos sobre la inactivación de *E. coli* con radiación artificial en un rango de 320 a 800 nm con un pH inicial de 7.5 y adición de 0.04 mM de H₂O₂; en su estudio, encontraron valores más altos de inactivación en el proceso en ausencia de H₂O₂, pues en 30 min lograron una inactivación de 0.53 log, pero alcanzaron 0.79 log cuando el tratamiento se daba sin la adición del químico. En esta investigación, el tiempo de experimentación se extendió por un periodo de 90 minutos, en los cuales se alcanzaron inactivaciones con y sin adición de H₂O₂ de 3.5 y 1.29, 2.65 y 1.46 y 2.28 y 1.74 log, para las magnitudes de pH inicial 5, 7.5 y 9 respectivamente. Es decir, la inactivación alcanzada en 90 min es siempre mayor cuando se adiciona peróxido de hidrógeno al inicio de la reacción.

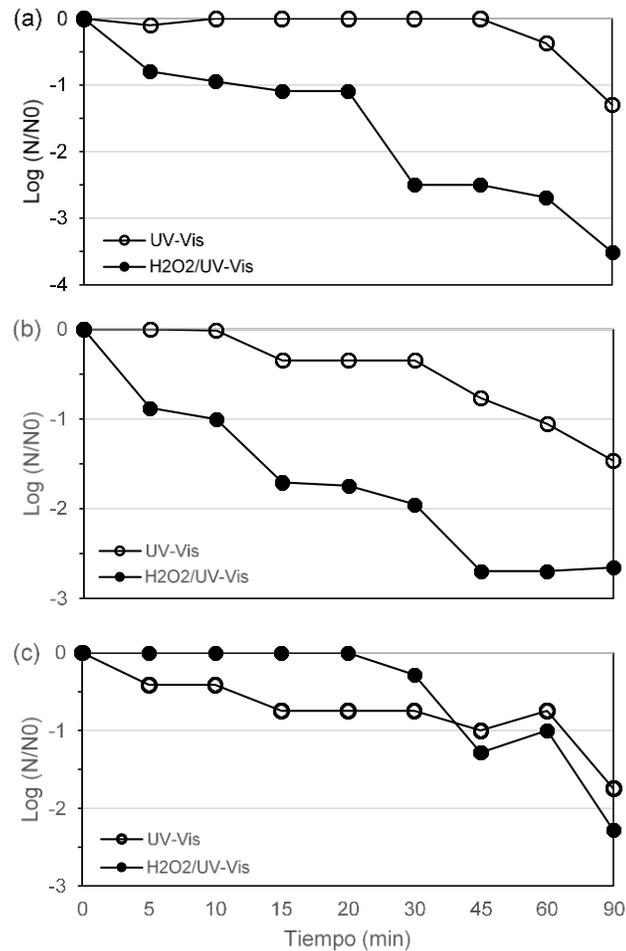


Figura 20 Comparación de los niveles de inactivación de microorganismos coliformes fecales en experimentos realizados bajo diferentes magnitudes de pH inicial (a) pH_{inicial} 5, (b) pH_{inicial} 7.5, (c) pH_{inicial} 9.

6.1.3 Inactivación de microorganismos coliformes fecales mediante procesos de fotocatalisis (TiO₂/UV-Vis y TiO₂/H₂O₂/UV-Vis)

Al igual que en los procesos en ausencia de TiO₂ (figura 20), la adición de H₂O₂ parece tener un efecto positivo sobre el proceso de inactivación, pues en los experimentos donde no es adicionado, es notoria la formación de un hombro en el proceso (Figura 24), es decir, los organismos muestran resistencia inicial que se extiende hasta aproximadamente los 30 minutos de iniciado el experimento, a excepción del pH 9, donde la formación de dicho hombro no es aparente y de hecho, como se verá más adelante (tabla 7), los modelos que mejor ajustan a los datos experimentales indican

la existencia de dos subpoblaciones, pero no la formación de un hombro en la desactivación (Figura 21).

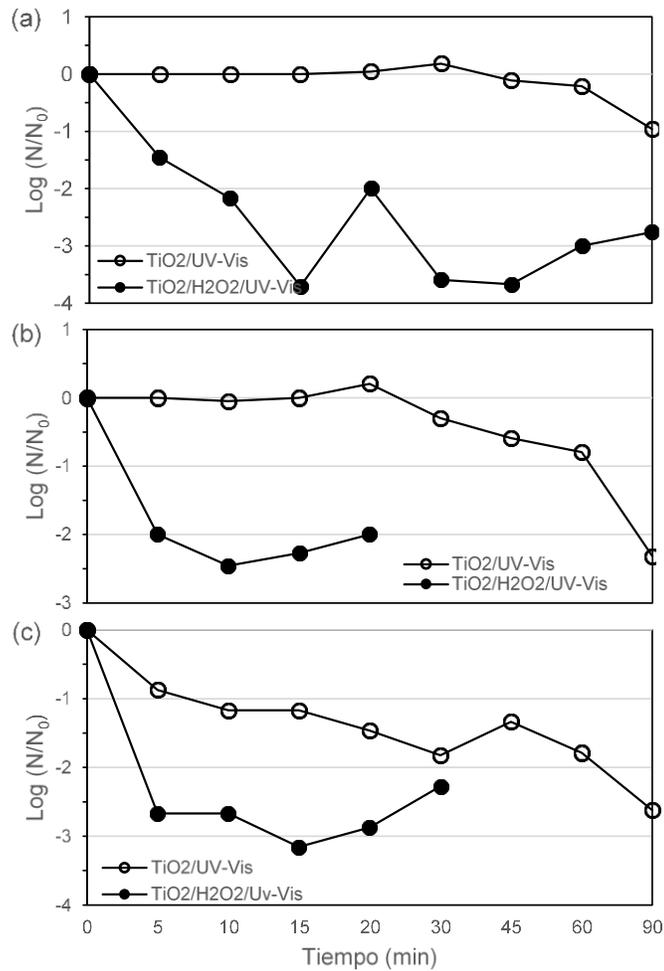


Figura 21 Comparación de los niveles de inactivación de microorganismos coliformes fecales en experimentos realizados bajo diferentes magnitudes de pH inicial (a) $\text{pH}_{\text{inicial}} = 5$, (b) $\text{pH}_{\text{inicial}} = 7.5$, (c) $\text{pH}_{\text{inicial}} = 9$.

6.1.4 Análisis estadístico

Los factores significativos en cada tiempo de muestreo se muestran a continuación (Tabla 6):

Tabla 6 Resultados del análisis estadístico de los datos, valores de significancia

	5 min	10 min	15 min	20 min
POA	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05

pH	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05
H ₂ O ₂	<0.05	<0.05	<0.05	>0.05
N ₀	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05
POA*pH	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05
POA*H ₂ O ₂	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
pH*H ₂ O ₂	>0.05	>0.05	>0.05	>0.05

Valores <0.05, considerados de efecto significativo

Como puede observarse, solamente el parámetro adición de H₂O₂ tiene valor significativo en los tiempos de muestreo analizados. Las covariables como radiación y temperatura ambiental, tampoco tuvieron efecto significativo en el proceso.

Las gráficas de respuesta nos dan una idea de los niveles óptimos para el buen funcionamiento de los procesos. A continuación se muestran dichas gráficas donde se ha usado como variable de respuesta el % de inactivación en 45 min de tratamiento, en el eje de las y, la adición de H₂O₂ y en el x, el pH inicial del experimento (Figura 22 y Figura 23).

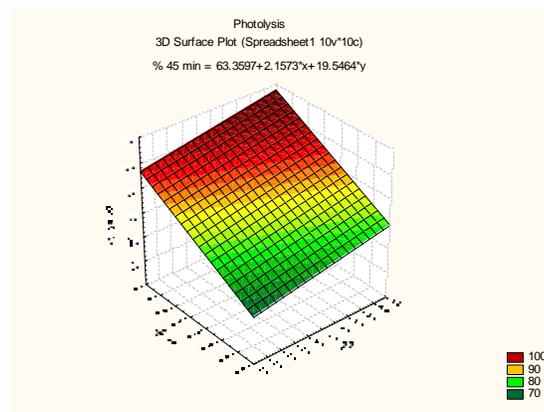


Figura 22 Gráfica de respuesta en el proceso de desinfección solar

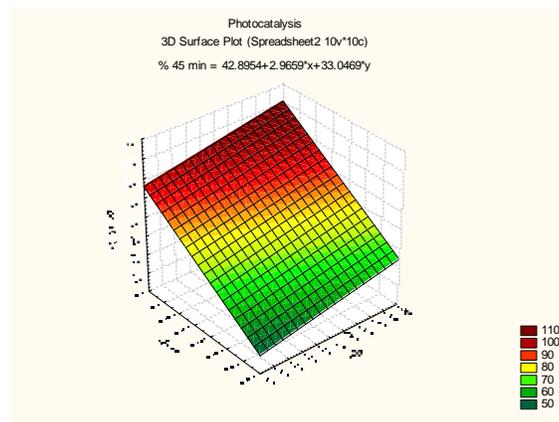


Figura 23 Gráfica de respuesta en el proceso de fotocatalisis solar

6.1.5 Análisis cinético

Se usó la herramienta de Excel diseñada por Geeraerd et al. (2005) para evaluar los modelos matemáticos de inactivación seleccionados y decidir el que mejor se ajustara a ellos. A continuación se muestran las gráficas que representan dichos ajustes (figura 24, 25 y 26), incluyendo el modelo lineal en todos los casos como referencia y los resultados de los parámetros cinéticos arrojados por el mejor modelo se muestran en la Tabla 8.

Los procesos de inactivación solar en ausencia de fotocatalizador se ajustaron a diversos modelos matemáticos (figura 24, 25 y 26). En todas las gráficas, se ha incluido la línea que representa el modelo lineal, incluso si no es el que mejor ajusta a los datos experimentales, para dar una referencia al lector. En algunos casos el modelo que arrojó mejor ajuste fue el lineal, lo que implica que en ciertas condiciones de pH inicial y dosis de H₂O₂, la inactivación sigue una cinética de primer orden y nada parece demostrar la existencia de subpoblaciones resistentes o factores de protección en la población bacteriana que provoquen la aparición de un hombro en el proceso de inactivación. Según otros autores (Pantoja et al., 2015), en tiempos cortos de inactivación la cinética sigue un modelo log-lineal, sin embargo, en el presente estudio, al seguirse la inactivación hasta tiempos más allá de los 30 min, se encontró que otros modelos demuestran mejor ajuste a los datos experimentales obtenidos, que se reflejan en R² superiores a las del modelo lineal (Tabla 7)

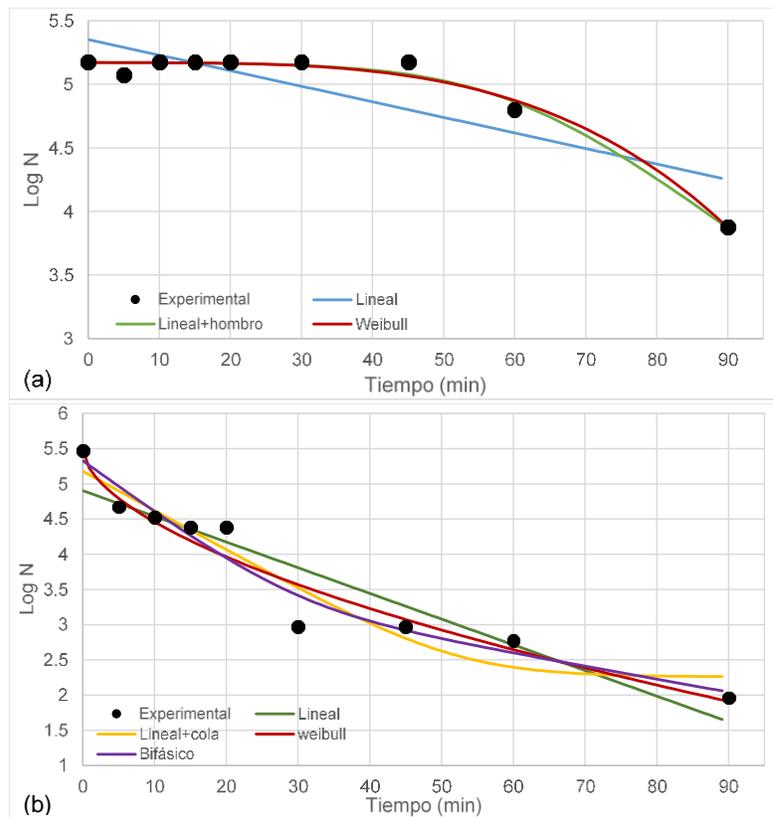


Figura 24 Ajuste de modelos matemáticos a los resultados obtenidos por experimentos bajo una magnitud de pH inicial 5.
(a) UV-Vis, y (b) H₂O₂/UV-Vis

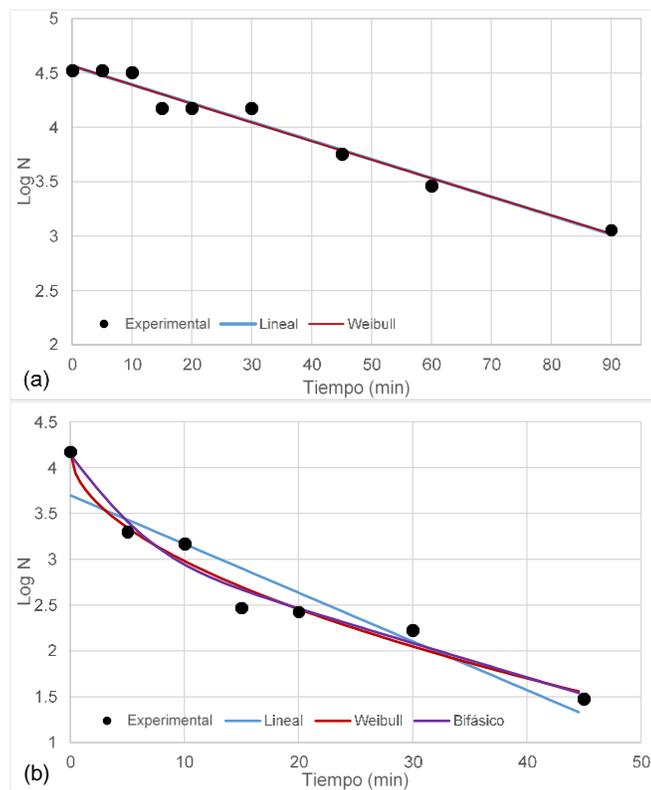


Figura 25 Ajuste de modelos matemáticos a los resultados obtenidos por experimentos bajo una magnitud de pH inicial 7.5.
(a) UV-Vis, y (b) H₂O₂/UV-Vis

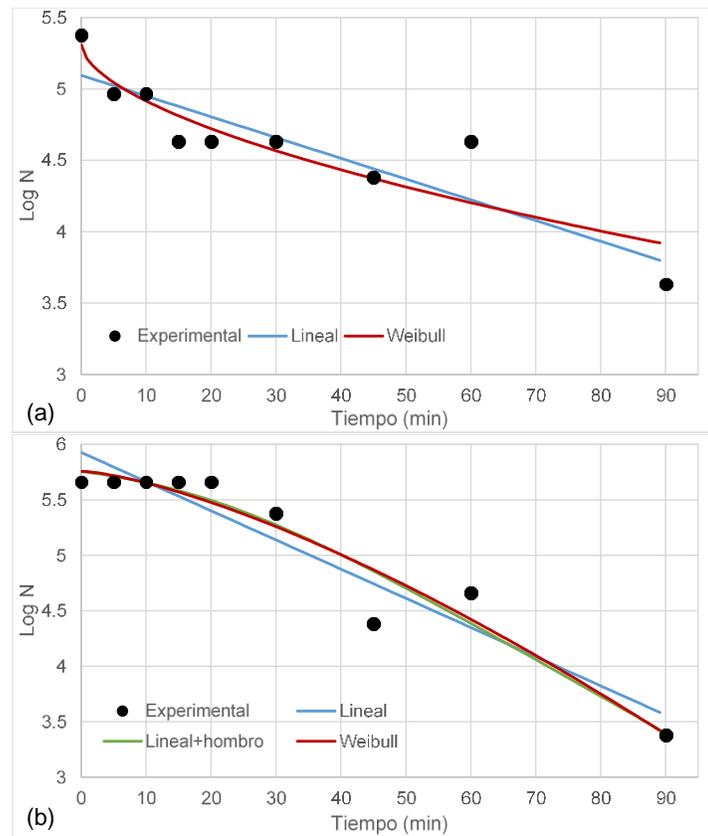


Figura 26 Ajuste de modelos matemáticos a los resultados obtenidos por experimentos de bajo una magnitud de pH inicial 9.
(a) UV-Vis, y (b) H₂O₂/UV-Vis

Al usar la herramienta GlnaFit, se obtuvieron gráficas que permiten comparar los datos experimentales con los predichos por los modelos matemáticos probados. Las gráficas que representan dichos ajustes, incluyendo el modelo lineal en todos los casos como referencia, se muestran a continuación (figura 27, 28 y 29). Los resultados de los parámetros cinéticos arrojados por cada modelo se muestran en la Tabla 8.

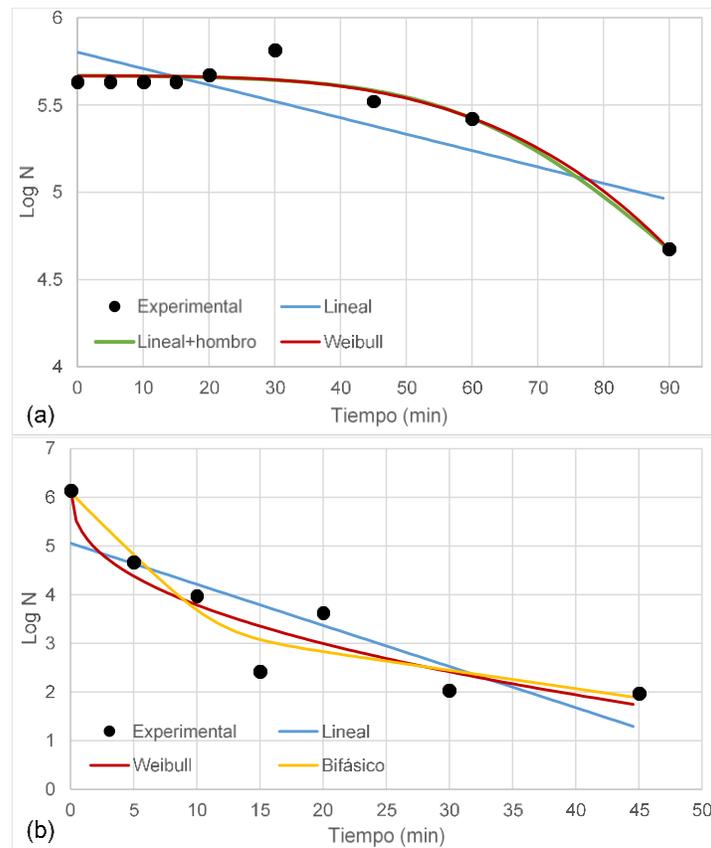


Figura 27 Ajuste de modelos matemáticos a los resultados obtenidos por experimentos de fotocatalisis, bajo una magnitud de pH inicial 5 sin adición de H_2O_2 (a), y adicionando 1 mM de H_2O_2 (b)

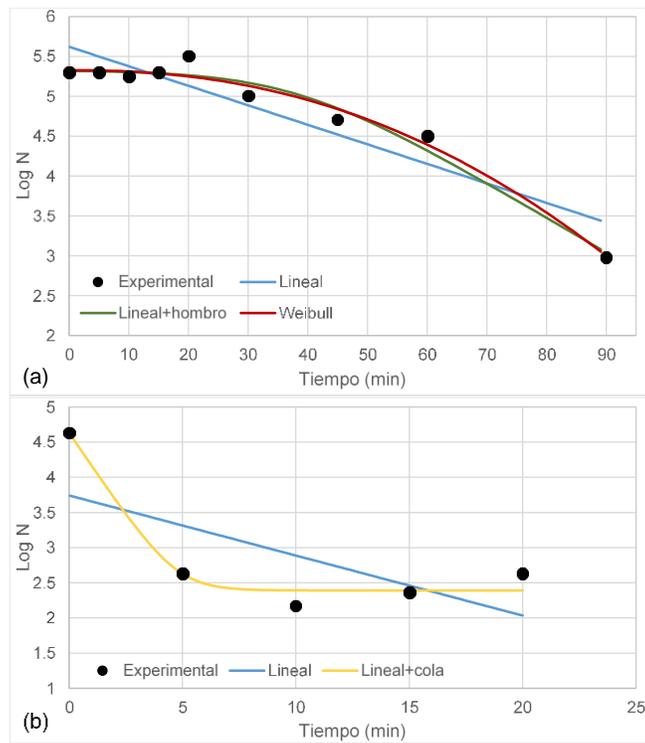


Figura 28 Ajuste de modelos matemáticos a los resultados obtenidos por experimentos de fotocatalisis, bajo una magnitud de pH inicial 7.5 sin adición de H_2O_2 (a), y adicionando 1 mM de H_2O_2 (b)

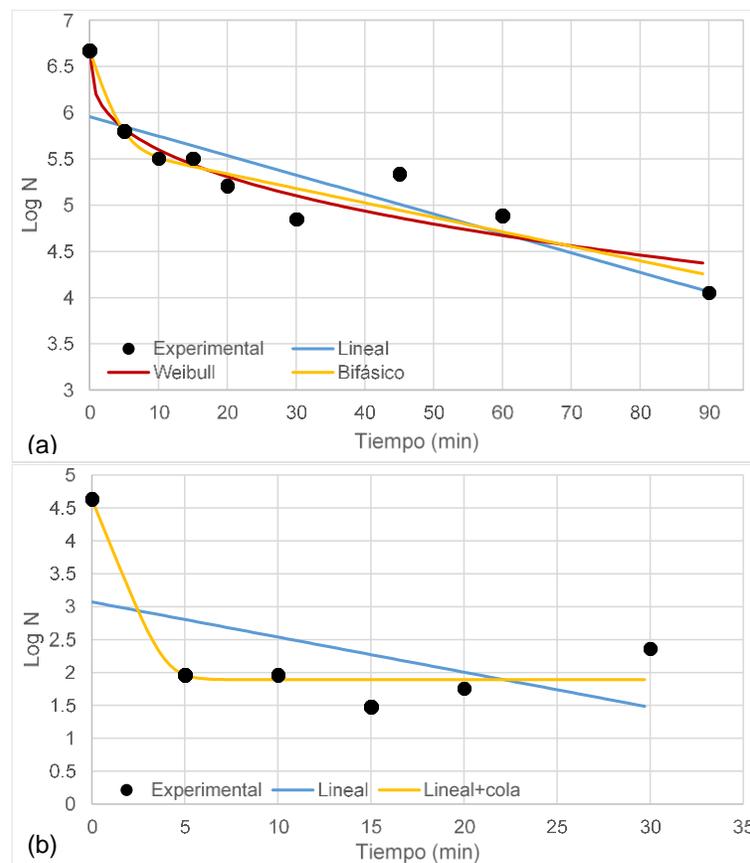


Figura 29 Ajuste de modelos matemáticos a los resultados obtenidos por experimentos de fotocatalisis, bajo una magnitud de pH inicial 9 sin adición de H₂O₂ (a), y adicionando 1 mM de H₂O₂ (b)

La Tabla 7 muestra los parámetros estadísticos que se tomaron en cuenta para elegir el modelo matemático que mejor describe la inactivación según las condiciones del experimento. Se muestran Aunque se probaron los mismos modelos para todas las condiciones (lineal, lineal con hombro, lineal con cola, Weibull y bifásico), la tabla muestra solamente los modelos que obtuvieron una R² mayor al 0.8, y el modelo lineal, usado como referencia.

Tabla 7 Modelos cinéticos de desinfección aplicados a los datos experimentales con coeficiente de determinación R²>0.8.

a) Proceso de desinfección solar (UV-Vis y UV-Vis/H₂O₂)

pH	H ₂ O ₂ mM/L	Modelo	RMSE	R ²
----	---------------------------------------	--------	------	----------------

5	0	Lineal	0.249	0.71
		Lineal+hombro	0.0628	0.9840
		Weibull	0.0678	0.9813
7.5	0	Lineal	0.0921	0.9719
		Weibull	0.0994	0.9720
9	0	Lineal	0.2298	0.7995
		Weibull	0.2311	0.8261
5	1	Lineal	0.4271	0.8791
		Lineal+cola	0.3695	0.9224
		Weibull	0.3213	0.9413
		Bifásica	0.3325	0.9476
7.5	1	Lineal	0.3218	0.8871
		Weibull	0.1780	0.9724
		Bifásico	0.2081	0.9717
9	1	Lineal	0.2657	0.9071
		Lineal+hombro	0.2452	0.9322
		Weibull	0.2476	0.9309

El modelo lineal se muestra en todos los casos como referencia.

b) Fotocatálisis ($\text{TiO}_2/\text{UV-Vis}$ y $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-Vis}$)

pH	H_2O_2 mM/L	Modelo	RMSE	R^2
5	0	Lineal	0.1975	0.6924
		Lineal+hombro	0.0796	0.9572
		Weibull	0.0782	0.9586
7.5	0	Lineal	0.3084	0.8627
		Lineal+hombro	0.1566	0.9697
		Weibull	0.1395	0.9759
9	0	Lineal	0.3909	0.7427
		Weibull	0.2759	0.8901
		Bifásico	0.2654	0.9153
5	1	Lineal	0.8805	0.7264
		Weibull	0.6273	0.8889
		Bifásico	0.6688	0.9053
7.5	1	Lineal	0.8436	0.4608
		Lineal+cola	0.2307	0.9731
9	1	Lineal	1.1136	0.2509
		Lineal+cola	0.3721	0.9373

El modelo lineal se muestra en todos los casos como referencia.

Cuando dos modelos arrojaron valores de R^2 y RMSE cercanos, se eligió el modelo más simple por ser de más fácil interpretación. Los parámetros cinéticos para cada experimento (valores promedio del experimento y su repetición) arrojados por el modelo con el modelo que mejor se ajusta a los datos experimentales, se muestran a continuación (tabla 8):

Tabla 8 Parámetros cinéticos de los procesos
a) UV-Vis y UV-Vis/H₂O₂

pH	H ₂ O ₂	Modelo	$k_1(\text{min}^{-1})/\delta$ (min)	$k_2(\text{min}^{-1})$	SI (min)
5		Lineal+hombro (k)	0.1	-	59.5
7.5	0 mM	Lineal (k)	0.04	-	-
9		Weibull (δ)	50.15	-	-
5		Bifásico (k)	0.17	0.04	-
7.5	1 mM	Bifásico (k)	0.41	0.09	-
9		Lineal+hombro (k)	0.08	-	19.5

b) Fotocatálisis (TiO₂/UV-Vis y TiO₂/H₂O₂/UV-Vis)

pH	H ₂ O ₂	Modelo	$k_1(\text{min}^{-1})$	$k_2(\text{min}^{-1})$	SI (min)
5		Lineal+hombro	0.08	-	63.3
7.5	0 mM	Lineal+hombro	0.1	-	38.3
9		Bifásico	0.56	0.04	-
5		Bifásico	0.59	0.09	-
7.5	1 mM	Lineal+cola	1.09	-	-
9		Lineal+cola	1.6	-	-

δ : tiempo de tratamiento necesario para alcanzar la primer reducción decimal en la población bacteriana
SI: duración del hombro

6.1.6 Dosis de radiación en procesos de inactivación de microorganismos

Cuando los datos de inactivación de microorganismos se grafican contra la radiación UV recibida, el efecto de la adición de H_2O_2 se destaca. En el caso de los procesos realizados en ausencia de fotocatalizador (UV-Vis) en un pH de 5, se aprecia la formación de un hombro, período donde no hay inactivación de microorganismos, que se extiende hasta que la muestra alcanza una dosis acumulada de radiación de 8 KJ/L (Figura 30a). Si se toma en cuenta la fecha de realización de los experimentos, es importante señalar que los experimentos con un pH inicial de 5, sin adición de peróxido de hidrógeno, se realizaron durante el mes de septiembre, cuando la radiación global medida por la estación de la SRNyMA era aproximadamente $100 W/m^2$ menor a la de otros meses. Si el mismo experimento se hubiera realizado en un mes con mayor radiación, la dosis de radiación UV necesaria para vencer la resistencia de los microorganismos coliformes en la muestra se hubiera alcanzado en un tiempo menor.

Una observación similar puede hacerse sobre el caso del experimento con adición de peróxido de hidrógeno en un pH inicial de 9 (Figura 30b). El experimento se realizó durante el mes de noviembre, cuando los niveles de radiación son inferiores y se forma un hombro que requiere de una dosis de radiación acumulada de aproximadamente 2.6 KJ/L, que se alcanza en 20 min según lo arrojado por el modelo matemático de mejor ajuste, para vencer la resistencia de los microorganismos; en experimentos realizados en otras fechas, la dosis acumulada de 2.6 KJ/L se alcanzó en el min 15, por lo que se infiere que deberá ser la dosis acumulada de radiación incidente sobre la muestra, y no el tiempo de experimentación, el parámetro más importante a considerar en el planteamiento de este tipo de experimentos de desinfección.

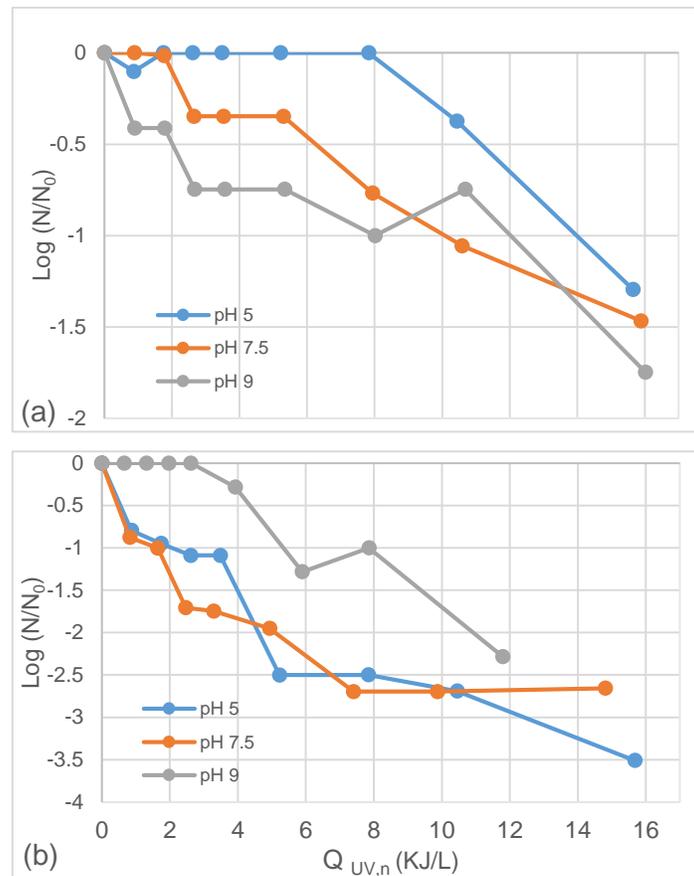


Figura 30 Inactivación de microorganismos por procesos con radiación UV-Vis en diferentes pH.
(a) 0 mMol H₂O₂, (b) 1 mMol H₂O₂

La Figura 31 muestra los resultados de inactivación graficados contra la dosis acumulada de radiación UV ($Q_{UV,n}$). En el proceso con magnitud inicial de pH sin adición de peróxido, se forma un hombro que requiere de 9.78 KJ/L, y se extiende por un periodo de 63 min (Tabla 8). Estos experimentos se realizaron el 25 de septiembre y el 4 de octubre, lo que explica que se haya requerido un lapso de tiempo tan grande para alcanzar la dosis de radiación acumulada necesaria para vencer el hombro.

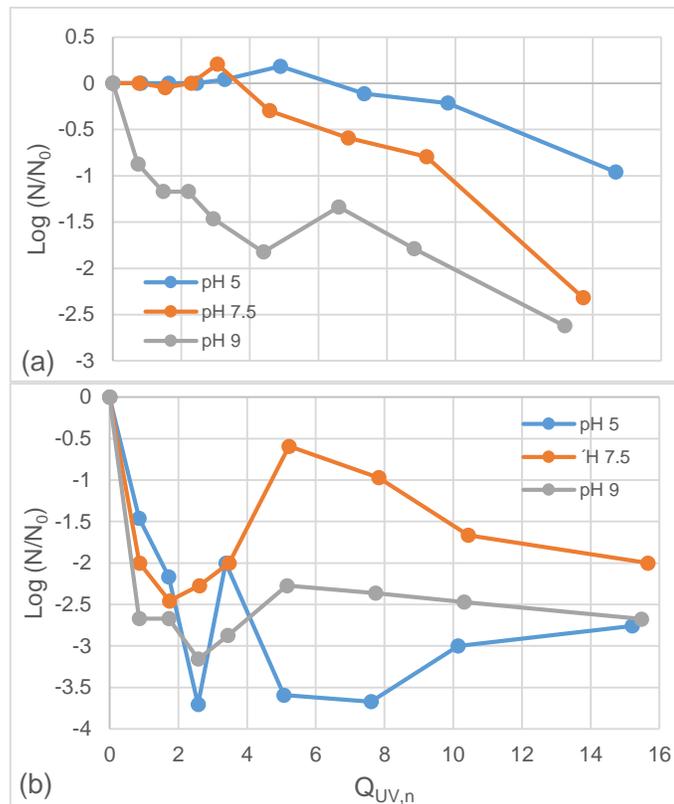


Figura 31 Inactivación de microorganismos por procesos TiO₂/UV-Vis en diferentes pH. (a) 0 mMol H₂O₂, (b) 1 mMol H₂O₂

Una vez que se toma en cuenta el parámetro dosis acumulada, y no tiempo de tratamiento, como el parámetro más importante a considerar en la aplicación de los tratamientos con radiación solar como fuente de energía, es fácil ver que los tratamientos pueden realizarse durante buena parte de las horas con luz solar en la ciudad de Durango. Por ejemplo, de realizarse el experimento retratado en la Figura 31a a las 9 am en vez de las 12:30 pm, se requeriría un mayor tiempo de tratamiento para alcanzar Q_{UV,n} necesaria para terminar el hombro y comenzar la inactivación, pero sería sin duda posible.

6.2 Procesos con radiación UV-C

6.2.1 Inactivación de *E. coli* en ausencia de radiación UV

Los conteos de *E. coli* realizados en agar cromogénico en experimentos iniciales sin lámpara y sin fotocatalizador y sin lámpara con fotocatalizador (Figura 32), demuestran que el paso de la muestra a través de filtro de 50 μm y la malla del fotocatalizador, en ausencia de radiación, no presenta un efecto significativo en la cantidad de UFC, confirmando lo descrito en la literatura (Pantoja-Espinoza et al., 2015; Rincón y Pulgarín, 2003). En el experimento realizado sin lámpara, con fotocatalizador y adicionando H_2O_2 a las muestras al inicio, hubo una disminución de las UFC de *E. coli*, un efecto que se atribuye a la presencia de H_2O_2 (Cho et al., 2004; Linley et al., 2012), sin embargo, tal efecto no es suficiente para inactivar todos los microorganismos presentes en la muestra (Tabla 9).

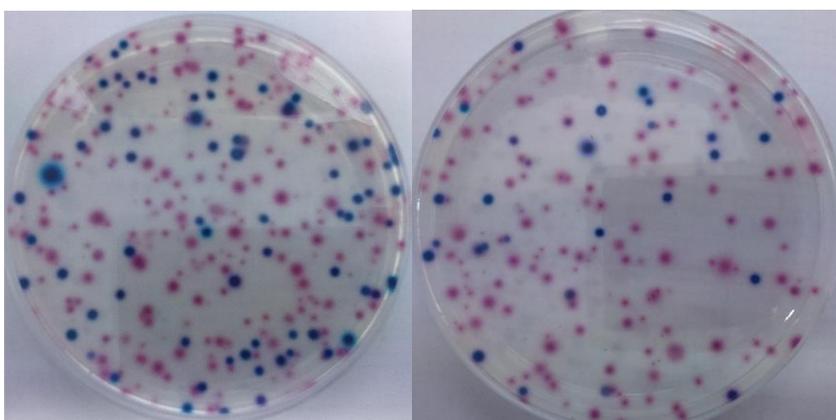


Figura 32 Muestras de las placas resultantes de los conteos de *E. coli* y CT en agar cromogénico

Tabla 9 Recuento de bacterias *E. coli* en experimentos control realizados en ausencia de radiación ultravioleta

Tiempo (min)	SL/SC	SL/CF	SL/CF/ H_2O_2
	(UFC/100 ml) $\times 10^4$		
0	41	2.4	2.64
10	48	2.3	2.48
20	48	2.0	1.2
30	44	2.3	1.1
45	41	2.2	1.1
60	42	2.2	1.0

SL/SC: experimento sin lámpara y sin fotocatalizador

SL/CF: experimento sin lámpara, con fotocatalizador

SL/CF/ H₂O₂: experimento sin lámpara, con fotocatalizador y adición de 0.5 mMol de H₂O₂

6.2.2 Inactivación de microorganismos por procesos de fotólisis

La Figura 33 presenta los resultados arrojados por el análisis microbiológico de las alícuotas tomadas durante los experimentos de fotólisis (en ausencia de fotocatalizador), para determinar la cantidad de *E. coli* presente, en los experimentos con y sin adición de H₂O₂. Aunque la inactivación alcanzada en los experimentos parece muy similar, debe notarse que en el caso de la adición de H₂O₂ (Figura 33b), se alcanzó una disminución en *E. coli* mayor a dos unidades a 2 log, no siendo así en los experimentos sin adición del peróxido (Figura 33a).

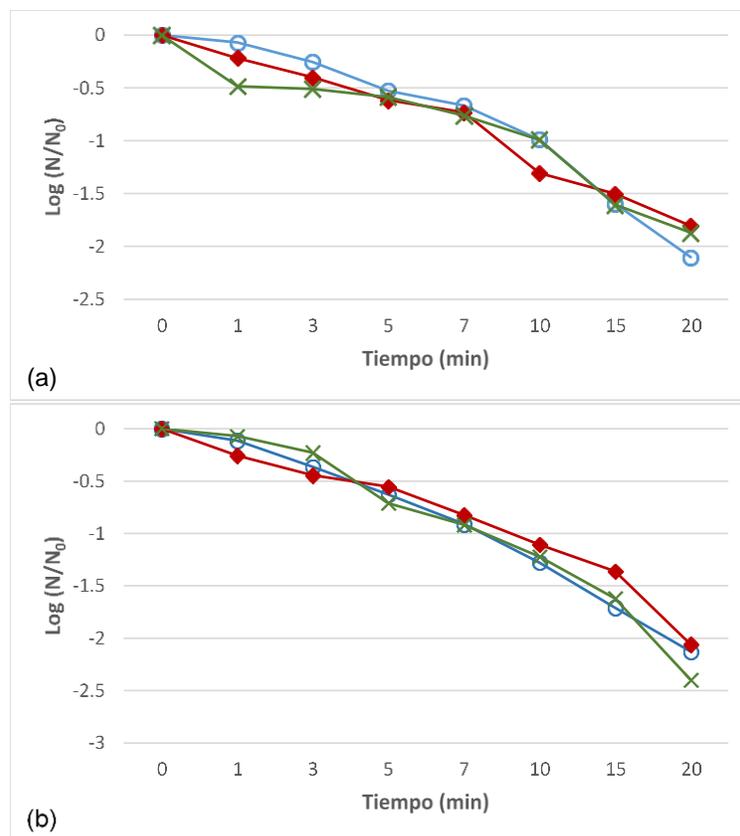


Figura 33 Inactivación de *E. coli* en procesos de desinfección UV Sin adición de H₂O₂ (a) y adicionando 0.5 mMol de H₂O₂ (b) a diferentes magnitudes de pH inicial

La Figura 34 muestra los resultados obtenidos en los análisis microbiológicos para cuantificar microorganismos coliformes totales en experimentos de fotólisis con y sin adición de H_2O_2 . Los mejores resultados de inactivación para estos microorganismos se obtuvieron en un pH de 7.5 cuando se adicionó 0.5 mMol de H_2O_2 por cada litro de muestra. Mejor apreciación puede hacer en la Tabla 13, donde se presentan los resultados de los parámetros cinéticos calculados.

La cantidad inicial de microorganismos en las muestras es variable, pues depende de muchos factores como la hora del día en que se recogió, las condiciones climáticas, etc., por tanto, ha sido tomada como una covariable. De acuerdo con Rincón y Pulgarín (2004), la concentración inicial de microorganismos en las muestras, tiene gran influencia en la inactivación alcanzada durante el tratamiento.

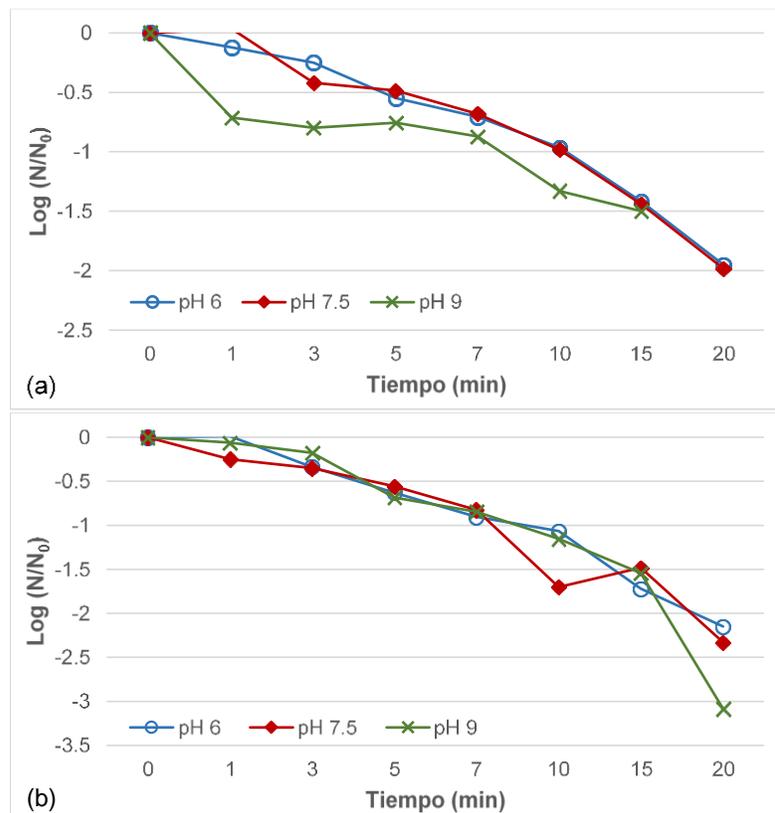


Figura 34 Inactivación de CT en procesos de desinfección UV. Sin adición de H_2O_2 (a) y adicionando 0.5 mM de H_2O_2 (b) a diferentes magnitudes de pH inicial

Como puede observarse en ambas imágenes (Figura 33 y 34), la adición de H₂O₂ reduce el tiempo necesario para alcanzar 1000 UFC/100 ml en las muestras, límite máximo permisible de coliformes fecales establecido por la reglamentación mexicana para agua residual municipal tratada. Además, de acuerdo al análisis estadístico, el peróxido de hidrógeno tiene un efecto significativo en la cantidad de *E. coli* presente en la muestra en todos los tiempos de muestreo, debido presumiblemente a su efecto como oxidante. Los porcentajes de inactivación alcanzados en 90 min de reacción, fueron muy similares para los procesos con y sin adición de peróxido de hidrógeno, y estuvieron en todos los casos por encima del 98% (Tabla 10).

Tabla 10 Porcentajes de inactivación alcanzados en los experimentos de fotólisis

pH	Sin adición de H ₂ O ₂		Adición de 0.5 mM de H ₂ O ₂	
	<i>E. coli</i>	CT	<i>E. coli</i>	CT
6	99.6	98.9	99.0	99.1
7.5	99.2	98.5	99.6	99.8
9	99.3	99.2	99.6	99.9

6.2.3 Inactivación de microorganismos por procesos de fotocatalisis

Los experimentos por fotocatalisis usando lámparas como fuente de radiación en la inactivación de *E. coli* (Figura 35) y para la inactivación de CT (Figura 36) en presencia del fotocatalizador UBE, muestra tendencias similares a las de los experimentos de fotólisis. Varios factores afectan la susceptibilidad de los microorganismos a procesos fotolíticos y fotocatalíticos. Estudios previos realizados por Rincón y Pulgarín (2004) y Benabbou et al. (2007), señalan que resulta especialmente difícil extrapolar los resultados obtenidos en agua residual simulada, a agua residual de fuentes reales; esto debido a que la etapa de crecimiento de las bacterias y la sinergia existente entre comunidades bacterianas en el agua residual real, tienen gran influencia en la aplicación de ambos procesos.

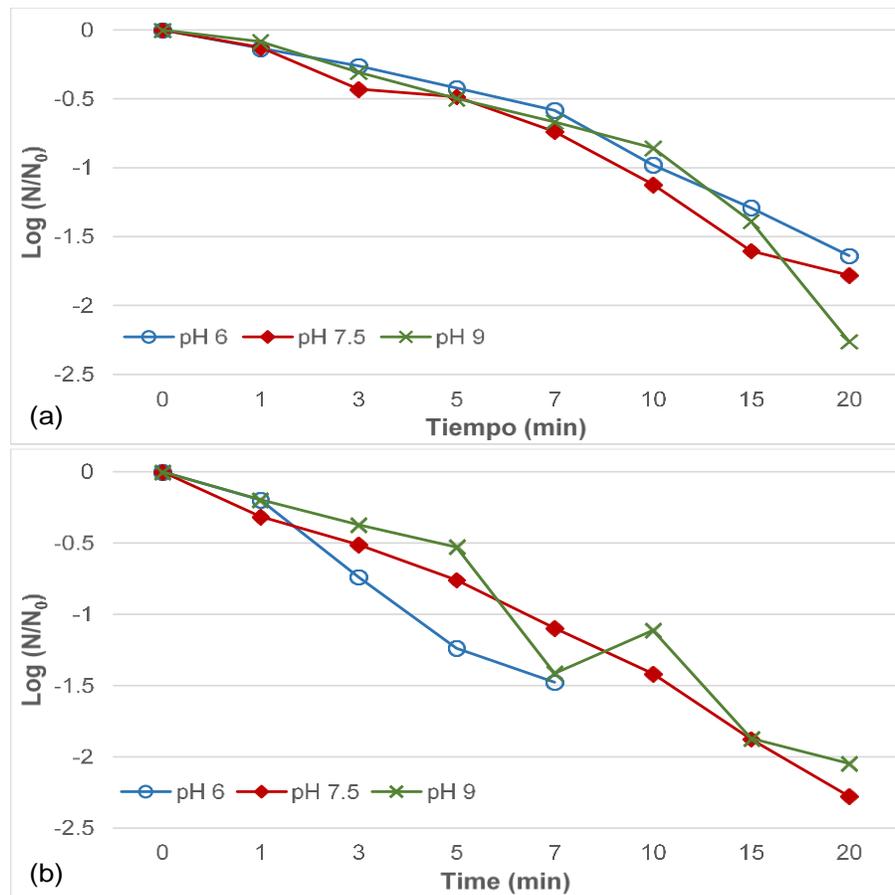


Figura 35 Inactivación de *E. coli* en procesos de fotocatalisis. Sin adición de H_2O_2 (a) y adicionando 0.5 mM de H_2O_2 (b) a diferentes magnitudes de pH inicial.

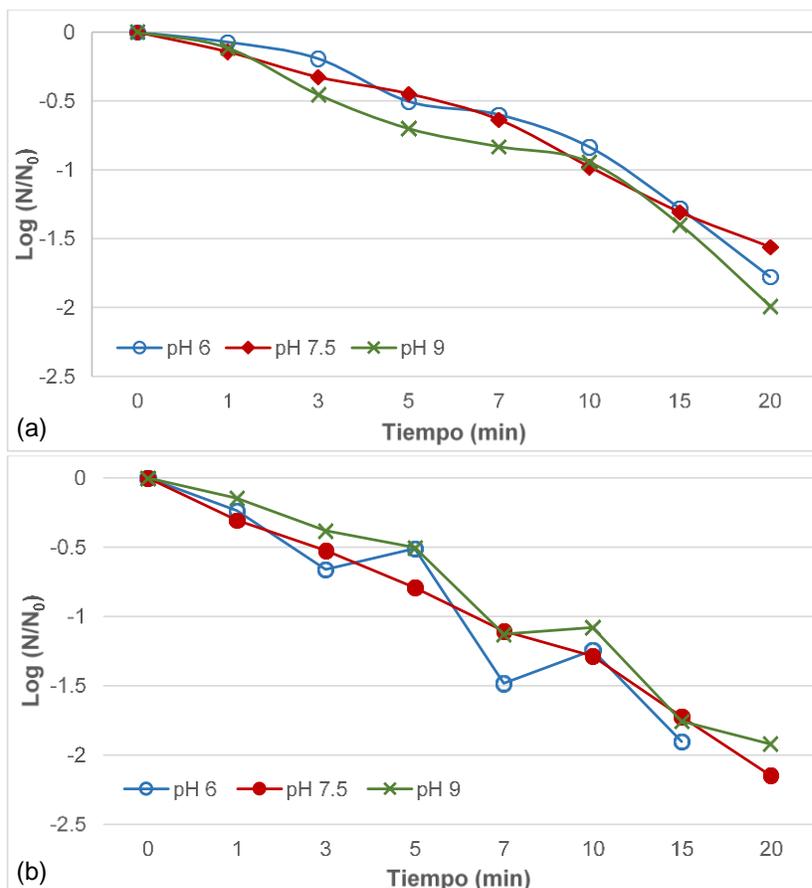


Figura 36 Inactivación de CT en procesos de fotocatalisis.

Sin adición de H₂O₂ (a) y adicionando 0.5 mM de H₂O₂ (b) a diferentes magnitudes de pH inicial

En los experimentos de fotocatalisis a pH 7.5 y 9, se alcanzaron altos porcentajes de inactivación mayores en 20 minutos de reacción, para *E. coli* y microorganismos coliformes totales (Tabla 11). En pH 6 y con adición de 0.5 mM de H₂O₂, se logró inactivar la totalidad de los microorganismos presentes en el agua.

Tabla 11 Porcentajes de inactivación alcanzados en los experimentos de fotocatalisis

pH	Sin adición de H ₂ O ₂		Adición de 0.5 mM de H ₂ O ₂	
	<i>E. coli</i>	CT	<i>E. coli</i>	CT
6	97.3	98.3	100.0	100.0
7.5	98.0	96.8	99.5	99.3
9	99.7	98.9	99.1	98.8

Estos resultados están relacionados con la determinación de parámetros cinéticos mostrados en la Tabla 13. La inactivación total de *E. coli* y CT se dio en tiempos más cortos cuando se trabajó con fotólisis que en procesos de fotocatalisis, coincidiendo con lo reportado por otros autores (Pantoja-Espinoza et al., 2015; Benabbou et al., 2007); excepto en los experimentos con pH inicial de 6 con adición de 0.5 mM of H₂O₂/L en fotocatalisis, donde la inactivación de microorganismos se alcanzó en 10 min para *E. coli* y 20 para CT bajo las mismas condiciones experimentales.

Como se verá en la determinación de los parámetros cinéticos (Tabla 13), los tiempos cortos de inactivación se deben a las condiciones establecidas por la fotocatalisis en los límites de fase entre la superficie del catalizador y la solución que contiene los microorganismos que, en condiciones ligeramente ácidas (pH 6), debajo del punto de carga cero del TiO₂ (pH 6.5) y con la adición de H₂O₂, se logra la optimización de las condiciones de generación de •OH en el semiconductor.

6.2.4 Análisis estadístico de los datos

Mediante el software SAS se realizaron pruebas de medias para los datos obtenidos de los tiempos 1, 3, 6, 7, 10, 15 y 20 min para los tres factores investigados: proceso (fotólisis y fotocatalisis), pH inicial y dosis de H₂O₂, así como las interacciones entre ellos. Las Figura 37 y 38 muestran los resultados de las pruebas de medias de los valores de UFC de *E. coli* y CT, respectivamente.

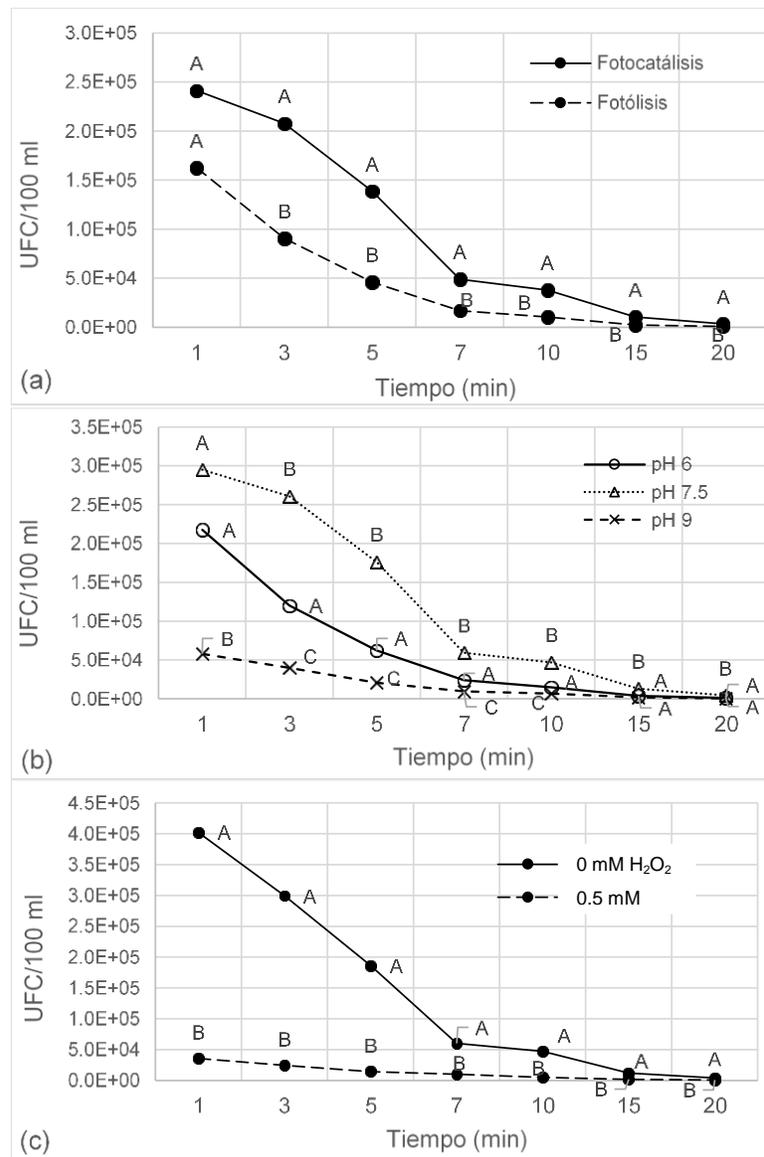


Figura 37 Gráfica de medias de *E. coli* en diferentes tiempos de toma de muestra. Letras diferentes indican diferencias estadísticamente significativas: a) por tipo de tratamiento, b) por pH inicial, c) por dosis de H₂O₂

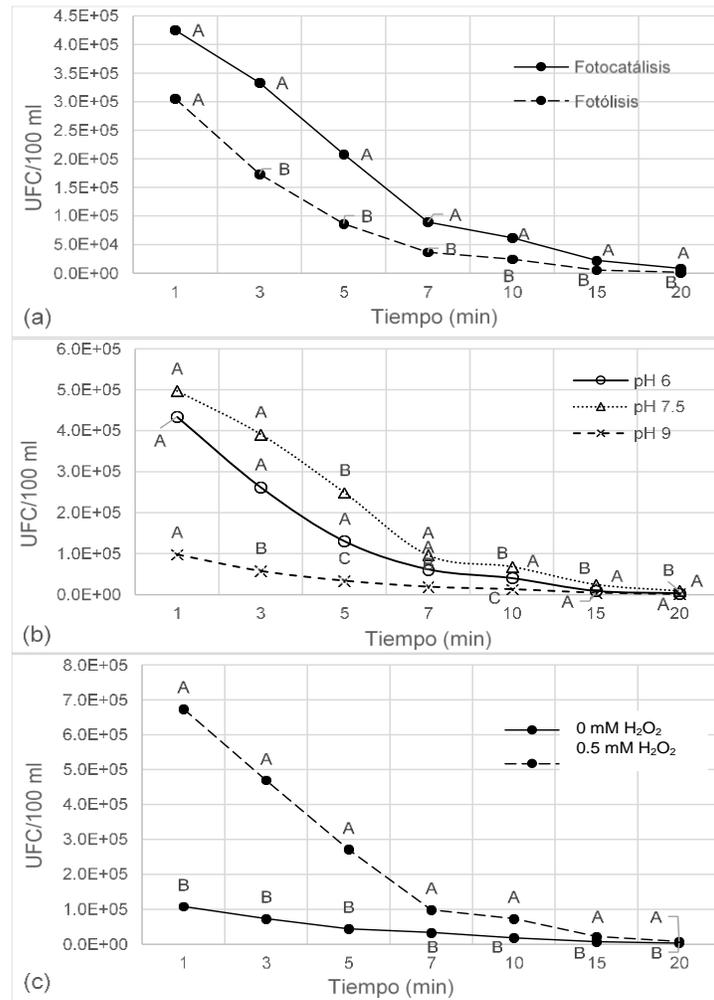


Figura 38 Gráfica de medias de CT en diferentes tiempos de toma de muestra. Letras diferentes indican diferencias estadísticamente significativas: a) por tipo de tratamiento, b) por pH inicial, c) por dosis de H₂O₂

El factor proceso arroja medias significativamente diferentes en todos los tiempos de muestreo en el proceso para ambos microorganismos (*E. coli* y CT), con excepción del primer minuto de reacción (Figura 37a y 38a).

De acuerdo con el ANOVA (Tabla 12), el factor pH es estadísticamente significativo en todos los tiempos de muestreo a partir del minuto 3.

Tabla 12 Significancia estadística arrojada por el ANOVA para los resultados considerando *E. coli* y CT dentro del mismo análisis

	Significancia (p) en los tiempos de muestreo						
	1 min	3 min	5 min	7 min	10 min	15 min	20 min
Proceso	0.2710	0.0003	<.0001	<.0001	<.0001	<.0001	<.0001
pH inicial	0.0228	<.0001	<.0001	<.0001	<.0001	<.0001	<.0001
Dosis de H ₂ O ₂	<.0001	<.0001	<.0001	<.0001	<.0001	<.0001	<.0001
UFC ₀	<.0001	<.0001	<.0001	<.0001	<.0001	<.0001	<.0001

La adición de H₂O₂ presenta un efecto significativo ($p < 0.05$) en todo el experimento (Figura 37c y 38c) y estos resultados son similares a los reportados por otros investigadores (Rodríguez-Chueca et al., 2016), según los cuáles, con la adición de H₂O₂ como agente oxidante, se obtiene un alto efecto en el proceso de inactivación de microorganismos. Se estima que aproximadamente el 90% de los pares E⁻/h⁺ se recombinan rápidamente después de generados (Friedmann et al., 2010), por lo que la adición del agente oxidante debe tener un efecto significativo en el proceso, como ha sido demostrado.

El análisis de medias de la interacción entre los factores indicó que no existen diferencias estadísticamente significativas entre las medias, por lo que se descartó su influencia en los resultados. El contenido inicial de microorganismos resultó significativo en todos los tiempos de muestreo en esta (Tabla 12), como en otras investigaciones (Rincón y Pulgarín, 2003).

6.2.5 Determinación de parámetros cinéticos de inactivación

Las constantes de inactivación de *E. coli* y CT se muestran en la Tabla 13, para los procesos fotólisis y fotocátalisis, bajo 3 magnitudes de pH inicial. En todos los casos, los resultados siguen un orden de inactivación de primer orden, coincidiendo con investigaciones de otros autores (Pantoja-Espinoza et al., 2015 y Benabbou et al., 2007).

Para *E. coli*, el tiempo de vida media más corto encontrado ($\tau = 1.28$ min) y por tanto, la constante de inactivación más alta ($k_{fc} = 0.541$ min⁻¹), se obtuvo en el experimento

por fotocatalisis, con adición de H_2O_2 y pH inicial de 6 (Tabla 13). De manera similar, para CT con pH inicial de 6 y adicionando H_2O_2 , se encontró el tiempo de vida media más corto ($\tau = 2.05$ min) y la constante de inactivación mayor ($k_{fc} = 0.337 \text{ min}^{-1}$).

Es sabido que la constante fotocatalítica depende de la magnitud de pH y es afectada por la carga electrostática del semiconductor (Friedmann et al., 2010; Rincón y Pulgarín, 2004). Para magnitudes de pH por encima del punto de carga cero del TiO_2 (pH de 6.5), la superficie del fotocatalizador se encuentra cargada negativamente y para magnitudes de $pH < 6.5$, está cargada positivamente (Cho et al., 2004; Benabbou et al., 2007; Irigoyen-Campuzano et al., 2017). Como resultado, la diferencia entre cargas electrostáticas entre microorganismos (con carga superficial negativa) y la superficie del catalizador juega un rol decisivo en la reacción de inactivación, lo que explica que se obtuvieran mejores parámetros cinéticos en la inactivación de *E. coli* y CT por fotocatalisis con adición de H_2O_2 a pH inicial de 6.

Tabla 13 Valores de las constantes de inactivación de *E. coli* y CT en experimentos con y sin adición de H_2O_2 , bajo 3 magnitudes de pH inicial.

(a) Fotólisis

pH _{inicial}	Sin adición de H_2O_2				Agregando 0.5 mM de H_2O_2/L			
	<i>E. coli</i> k_f (min ⁻¹)	τ (min)	CT k_f (min ⁻¹)	τ (min)	<i>E. coli</i> k_f (min ⁻¹)	τ (min)	CT k_f (min ⁻¹)	τ (min)
6	0.241	2.87	0.223	3.11	0.261	2.66	0.256	2.71
7.5	0.252	2.75	0.226	3.07	0.267	2.59	0.313	2.21
9	0.255	2.72	0.263	2.63	0.271	2.56	0.302	2.29

(b) Fotocatalisis

pH _{inicial}	Sin adición de H_2O_2				Agregando 0.5 mM de H_2O_2/L			
	<i>E. coli</i> k_{fc} (min ⁻¹)	τ (min)	CT k_{fc} (min ⁻¹)	τ (min)	<i>E. coli</i> k_{fc} (min ⁻¹)	τ (min)	CT k_{fc} (min ⁻¹)	τ (min)
6	0.197	3.52	0.200	3.46	0.541	1.28	0.337	2.05
7.5	0.240	2.89	0.194	3.57	0.288	2.41	0.271	2.56
9	0.224	3.09	0.230	3.01	0.268	2.59	0.248	2.79

Por otro lado, bajo una magnitud de pH inicial > 6.5 (7.5 y 9), es decir, por encima del punto de carga cero del TiO_2 , el proceso fotólisis arroja mayores magnitudes en la constante de inactivación con o sin adición de H_2O_2 (Tabla 13). Pantoja-Espinoza et al. (2015), reporta las constantes fotolíticas y fotocatalíticas en soluciones con pH neutro ($pH > 6.5$), sin la adición del oxidante, y reporta tiempos de vida media más

cortos y constantes de inactivación más altas en los experimentos de fotólisis que en los de fotocatalisis llevados a cabo en las mismas condiciones experimentales.

6.2.6 Comparación de las constantes fotolítica (k_f) y fotocatalítica (k_{fc}), por t-Student

La Tabla 14 muestra los resultados de significancia obtenidos al comparar las constantes de inactivación de cada proceso, en las mismas condiciones experimentales.

Tabla 14 Comparación de las constantes de inactivación promedio obtenidas para experimentos de fotólisis y fotocatalisis mediante la prueba t-student

(a) *E. coli*

H ₂ O ₂ (mM/L)	pH _{Inic}	Fotólisis		Fotocatalisis		Parámetros de la prueba t-Student			
		k_f (min ⁻¹)	Error	k_{fc} (min ⁻¹)	Error	d. f.	t _{critic}	t _{calculada}	Significancia* (p)
0	6	0.241	0.0096	0.197	0.0073	14	2.14	3.6483	0.00260
0	7.5	0.252	0.0157	0.240	0.0127	14	2.14	0.5942	0.43810
0	9	0.255	0.0181	0.224	0.0074	14	2.14	1.5853	0.13520
0.5	6	0.261	0.0115	0.541	0.0891	11	2.20	3.1167	0.00760
0.5	7.5	0.267	0.0157	0.288	0.0156	13	2.16	0.9488	0.36000
0.5	9	0.271	0.0079	0.268	0.0209	14	2.14	0.1343	0.89510

(b) CT

H ₂ O ₂ (mM/L)	pH _{Inic}	Fotólisis		Fotocatalisis		Parámetros de la prueba t-Student			
		k_f (min ⁻¹)	Error	k_{fc} (min ⁻¹)	Error	d. f.	t _{critic}	t _{calculada}	Significancia* (p)
0	6	0.223	0.0052	0.200	0.0045	14	2.14	3.3446	0.00480
0	7.5	0.226	0.0109	0.194	0.0086	14	2.14	2.3048	0.03730
0	9	0.263	0.0323	0.230	0.0118	14	2.14	0.9596	0.35350
0.5	6	0.256	0.0099	0.337	0.0268	13	2.16	3.9363	0.00172
0.5	7.5	0.313	0.0478	0.271	0.0159	13	2.16	1.7469	0.10420
0.5	9	0.302	0.0211	0.248	0.0143	14	2.14	2.1185	0.05250

*Resultados son considerados significativos cuando $p < 0.05$

La prueba muestra que las constantes obtenidas son significativamente diferentes en los experimentos con pH inicial de 6, con y sin adición de H₂O₂, para *E. coli* y CT (Tabla 14). Esta significancia puede atribuirse a la diferencia de cargas entre los microorganismos coliformes y la superficie del catalizador durante el proceso.

6.2.7 Cuantificación de H₂O₂ remanente

La preparación de la curva de calibración para calcular la concentración de H₂O₂ remanente en la muestra en diferentes de tratamiento, arrojó la siguiente ecuación:

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.4633 * (\text{Abs}) + 0.0013$$

donde Abs representa la absorbancia de la muestra. La curva de calibración tuvo una R² de 0.99.

Al cuantificar la cantidad remanente de H₂O₂ en las muestras después de 45 min de recirculación, el peróxido de hidrógeno se encontró en un 15-20% de la dosis inicialmente agregada (Figura 39 y 40), lo que sugiere la posibilidad de disminuir la cantidad adicionada al principio del proceso.

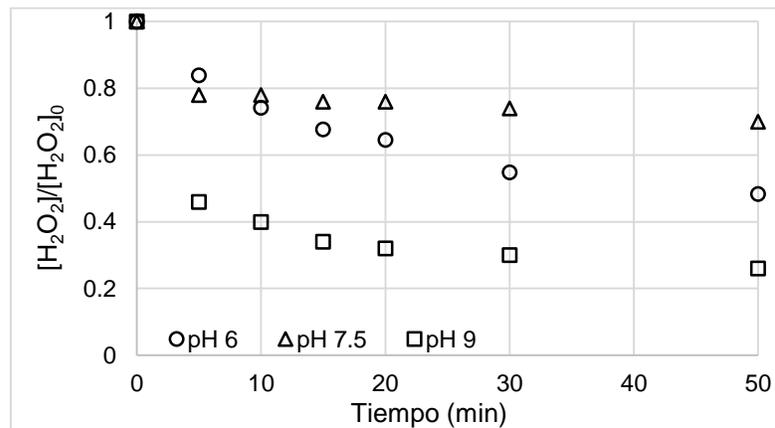


Figura 39 Consumo de H₂O₂ durante los experimentos realizados por fotólisis UV

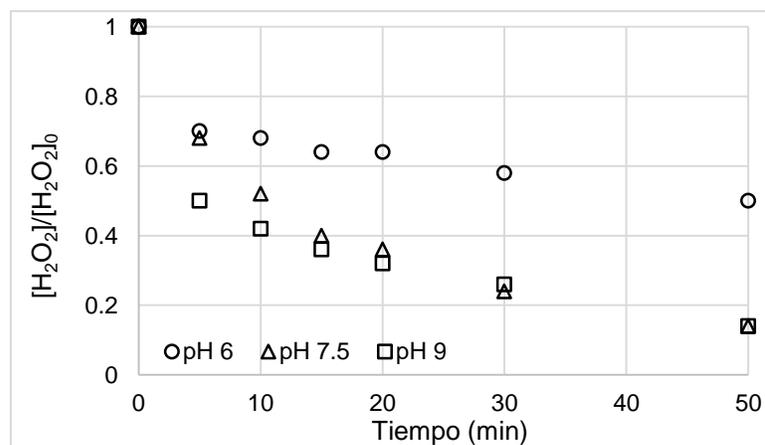


Figura 40 Consumo de H₂O₂ durante los experimentos realizados por fotocatalisis UV

En estudios previos, García-Fernández et al. (2018), encontraron alta inactivación de *E. coli* al añadir una dosis de 0.3 mM de H₂O₂ en procesos fenton combinados con adición de EDDS, trabajando en un pH de 5.

6.3 Planteamiento del proceso de desinfección en ciclo continuo 24 h

Considerando los resultados obtenidos en las secciones 6.1 y 6.2, procesos de desinfección solar y con radiación UV-C, es posible plantear un proceso de desinfección mediante radiación para la una PTAR pequeña.

A las 9 de la mañana, los niveles de radiación solar son aproximadamente una cuarta parte de los niveles pico, alcanzada en todos los meses alrededor de las 14 h, aunque podemos hablar de niveles altos y estables de radiación en un periodo extendido de las 11 a las 16 h. desde las 9 hasta las 11 h, la radiación solar aumenta de forma continua y lineal, después de las 16 h, la radiación baja de la misma forma.

Si el proceso de desinfección solar comienza a las 9 h, es de esperarse que se requiera mayor tiempo para alcanzar la dosis de radiación necesaria para sobrepasar la posible formación de “hombros”, provocada por fracción de la población bacteriana presente en la muestra que tenga una mayor resistencia al proceso. Por tanto, bastará con que se alargue el tiempo de tratamiento para alcanzar las dosis para sobrepasar dicho hombro y alcanzar niveles aceptables de desinfección, similares a los aquí presentados (sección 6.1). Lo mismo debe pasar después de las 16 h, cuando los niveles de radiación solar descienden de forma lineal y se requiere alargar el proceso. Si bien en Durango, durante los meses de junio, julio, agosto y septiembre son comunes las tardes nubladas, el nivel de radiación UV se ve disminuido aproximadamente 20% solamente, dado que el vapor de agua absorbe principalmente radiación infrarroja. A las 19 h, los niveles de radiación ya son muy bajos, y obligaría a extender demasiado el tiempo de tratamiento.

Dado que el análisis estadístico de los datos ha demostrado que el pH no tiene un efecto significativo sobre la inactivación por procesos solares (sección 6.1.4), ajustar

el pH inicial de la muestra a tratar es un paso innecesario. Por el contrario, la adición de H_2O_2 sí tiene un efecto estadísticamente significativo, por lo que se sugiere agregar 0.3 mM de H_2O_2 por L de agua a tratar. El proceso sugerido para el periodo de las 9 a las 19 h es $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-Vis}$.

En el periodo comprendido entre las 19 y las 9 h, deberá implementarse un proceso de desinfección mediante lámparas UV-C. En este caso, las magnitudes de pH 6 y 7.5 resultan, siempre, significativamente diferentes de los resultados obtenidos con pH inicial de 9. El pH del ARM tratada por lodos activados se encuentra alrededor de 7.5, por lo que se sugiere dejar el pH de las agua a tratar sin cambio (alrededor de 7.5), abaratando así los costos. Así mismo, una adición de 0.3 mM de H_2O_2 por L de muestra será necesario. El proceso sugerido es $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-Vis}$.

Si bien se requiere mayor investigación para escalar el proceso planteado para poder emplearlo en desinfección de grandes volúmenes de agua, sí puede emplearse en PTAR en pequeñas comunidades, donde los flujos de ARM tratada son mucho menores.

VII. CONCLUSIONES

Durante los meses previos a la estación de lluvias en la ciudad de Durango, Dgo., México (abril y mayo), la radiación es baja durante las primeras horas, en comparación con los meses de lluvia (julio y agosto), por lo que mejores resultados se obtendrán en procesos de inactivación con UV-Vis en estos meses durante la tarde. Por el contrario, durante los meses de lluvias, por la tarde resulta menos apropiada la implementación de estos tratamientos, debido a que la presencia de nubosidad disminuye la cantidad de radiación incidente sobre la superficie terrestre en la ciudad.

Cuando se implementan tratamientos del tipo UV-Vis para la desinfección del agua residual municipal, es la dosis acumulada de radiación UV, y no el tiempo de tratamiento, el parámetro que debe ser considerado como de mayor importancia para su implementación. De esta manera, es posible implementar procesos solares en todos los meses del año y buena parte del día, aunque el tiempo de tratamiento aumentará debido a que menor radiación solar implica que se tardará más en alcanzar la dosis de radiación necesaria para alcanzar la inactivación.

Mediante la implementación de los procesos con radiación UV-C, se demostró que estos procesos requieren tiempos de reacción cortos y pueden por tanto sustituir a los procesos solares durante la noche u horas de la mañana con radiación demasiado baja, que causaría tiempos de inactivación solar demasiado largos.

Es posible implementar procesos de desinfección continuos en una PTAR si se combinan procesos con radiación solar y procesos con lámparas de radiación UV. Dado que el análisis estadístico de los datos ha demostrado que el pH no tiene un efecto significativo sobre la inactivación por procesos solares (sección 6.1.4), ajustar el pH inicial de la muestra a tratar es un paso innecesario. Por el contrario, la adición de H_2O_2 sí tiene un efecto estadísticamente significativo, por lo que se sugiere agregar 0.3 mM de H_2O_2 por L de agua a tratar. El proceso sugerido para el periodo de las 9 a las 19 h es $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-Vis}$.

En el periodo comprendido entre las 19 y las 9 h, deberá implementarse un proceso de desinfección mediante lámparas UV-C. En este caso, las magnitudes de pH 6 y 7.5

resultan, siempre, significativamente diferentes de los resultados obtenidos con pH inicial de 9. El pH del ARM tratada por lodos activados se encuentra alrededor de 7.5, por lo que se sugiere dejar el pH de las agua a tratar sin cambio (alrededor de 7.5), abaratando así los costos. Así mismo, una adición de 0.3 mM de H₂O₂ por L de muestra será necesario. El proceso sugerido es TiO₂/H₂O₂/UV-Vis.

VIII. SUGERENCIAS Y RECOMENDACIONES

- Medir la concentración de subproductos de la cloración en agua residual municipal tratada por la PTAR Sur en la ciudad de Durango.
- Visitar plantas de tratamiento de agua residual municipal en pequeñas ciudades o comunidades rurales para identificar el tratamiento que recibe y qué tan apropiado es. En caso de consistir solamente en cloración, proponer el cambio a procesos de oxidación avanzada para prevenir la formación de subproductos de la cloración.
- Estudiar el efecto de la desinfección solar y la fotocátalisis solar sobre huevos de helminto.
- Probar los procesos con radiación UV-Vis en reactores de diferente configuración, por ejemplo reactores de tipo parabólico.

IX. REFERENCIAS

- APHA. (1995a). 9221 E. Fecal Coliform Procedure. En *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, Eaton, A.D., Clesceri, L.S. and Greenberg, A.E., (Eds)
- APHA. (1995b). 9215 B. Pour Plate Method. En *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, Eaton, A.D., Clesceri, L.S. and Greenberg, A.E., (Eds)
- Atlas, R., Bartha, R. (2002). *Ecología microbiana y microbiología ambiental*. (Cuarta edición). Madrid: Pearson Education.
- Becher, G. (1999). Drinking water chlorination and health. *Acta Hydrochem. Hydrobiol.*, 27:100–102
- Benabbou, A. K., Derriche, Z., Felix, C., Lejeune, P., Guillard, C. (2007). Photocatalytic inactivation of *Escherichia coli*. Effect of concentration of TiO₂ and microorganism, nature, and intensity of UV irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 76:257-263
- Berney, M., Weilenmann, H., Simonetti, A., Egli, T. (2006). Efficacy of solar disinfection of *Escherichia coli*, *Shigella flexneri*, *Salmonella Typhimurium* and *Vibrio cholerae*. *Journal of Applied Microbiology*, 101:828–836
- Bichai, F., Polo-López, M., Fernández-Ibáñez, P. (2012). Solar disinfection of wastewater to reduce contamination of lettuce crops by *Escherichia coli* in reclaimed water irrigation. *Water research*, 46:6040-6050
- Broadwater, W., Hoehn, R., King, P. (1973). Sensitivity of three selected bacterial species to ozone. *Appl. Microbiol.*, 26:391-393
- Calvert, C. (1940). Super chlorination. *Water works sewerage*, 87:299-303
- Carré, G., Hamon, E., Ennahar, S., Estner, M., Lett, M., Horvatovich, P., Gies, J., Keller, V., Keller, N., Andre, P. (2014). TiO₂ Photocatalysis Damages Lipids and Proteins in *Escherichia coli*. *Applied and Environmental Microbiology*, 80:2573-2581

- Cataldo, F. (2014). Hydrogen peroxide photolysis with different UV light sources including a new UV-LED light source. *New Front. Chem.*, 23:99-110
- Cesaro, A., Naddeo, V., Belgiorno, V. (2013). Wastewater Treatment by Combination of Advanced Oxidation Processes and Conventional Biological Systems. *J. Bioremed. Biodeg.*, 4: 208.
- Chen, J., Poon, C. (2009). Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications. *Building and Environment*, 44:1899-1906
- Chen, J., Chen T., Lai L., Li P., Liu H., Hong Y., Liu D. (2015). Preparation and Characterization of Surface Photocatalytic Activity with NiO/TiO₂ Nanocomposite Structure. *Materials*, 8:4273
- Cho, M, Chung, H, Choi, W, Yoon, J. (2004) Linear Correlation between Inactivation of E. Coli and OH Radical Concentration in TiO₂ Photocatalytic Disinfection. *Water Res.*, 38:1069-1077
- Cho M., Chung H., Choi W., Yoon J. (2005). Different inactivation behaviors of MS-2 phage and Escherichia coli in TiO₂ photocatalytic disinfection. *Appl. Environ. Microbio.*, 71:270-275
- Chu, W., Choy, W., So, T. (2007). The effect of solution pH and peroxide in the TiO₂-induced photocatalysis of chlorinated aniline. *Journal of hazardous materials*, 141:86-91
- Comisión Nacional del Agua (2009). *Programa hídrico visión 2030 del estado de Durango*. Durango: Autor
- Comisión Nacional del Agua. (2012). *Situación del Subsector Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento*. (Edición 2012). México: Autor
- Comninellis, C., Kapalka, A., Malato, S., Parsons, S., Poullos, I., Mantzavinos, D. (2008). Perspective Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. *J Chem Technol Biotechnol*, 83:769–776

- CONAGUA. (2013). *Estadísticas del agua en México*. (Edición 2013). México D.F.: Autor
- Czekalski, N., Imminger, S., Salhi, E., Veljkovic, M., Kleffel, K., Drissner, D., Hammes, F., Bürgmann, H., von Gunten, U. (2016). Inactivation of Antibiotic Resistant Bacteria and Resistance Genes by Ozone: From Laboratory Experiments to Full-Scale Wastewater Treatment. *Environ. Sci. Technol.*, 50:11862-11871
- Dalrymple, O., Stefanakos, E., Trotz, M., Goswami, D. (2010). A review of the mechanisms and modeling of photocatalytic disinfection. *Applied Catalysis B: Environmental*, 98:27–38
- Diffey, B. (2002). Sources and measurement of ultraviolet radiation. *Methods*, 28:4-13
- Dillert, R., Fornfett, I., Siebers, U., Bahnemann D. (1996). Photocatalytic degradation of trinitrotoluene and trinitrobenzene: influence of hydrogen peroxide. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 94:231-236
- Dodd, M. (2012). Potential impacts of disinfection processes on elimination and deactivation of antibiotic resistance genes during water and wastewater treatment. *J. Environ. Monit.* 14:1754
- Duffie, A., Beckman, W. (2013). *Solar Engineering of thermal processes*. (Fourth edition). New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- EPA. (1999). *Folleto informativo de tecnología de aguas residuales, desinfección con cloro*. Washington, D.C.: Autor
- Fair, G., Geyer, J., Okun, D. (1999). *Purificación de aguas y tratamiento y remoción de aguas residuales*. México D.F.: Editorial Limusa.
- FDA. (1976). *Chloroform as an Ingredient of Human Food and Cosmetic Products*.
- Fenton, H. (1894). Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society*, 65:889-910.

Ferreira da Silva, M., Tiago, I., Verissimo, A., Boaventura, R., Nunes, O., Manaia, C. (2006). Antibiotic resistance of enterococci and related bacteria in an urban wastewater treatment plant. *FEMS Microbiol Ecol*, 55:322–329

Figueredo-Fernández, M., Gutiérrez-Alfaro, S., Acevedo-Merino, A. (2017). Estimating lethal dose of solar radiation for enterococcus inactivation through radiation reaching the water layer. Application to Solar Water Disinfection (SODIS). *Solar Energy*, 158:303–310

Friedmann, D.; Mendive, C.; Bahnemann, D. (2010). TiO₂ for Water Treatment: Parameters Affecting the Kinetics and Mechanisms of Photocatalysis. *Appl. Catal. B-Environ.*, 99:398-406

Fujishima, A., Zhang, X., Tryk, D. (2007). Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup. *International Journal of Hydrogen energy*, 32:2664-2672

García-Fernández, I., Miralles-Cuevas, S., Oller, I., Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Polo-López, M. (2018). Inactivation of *E. coli* and *E. faecalis* by solar photo-Fenton with EDDS complex at neutral pH in municipal wastewater effluents. *J Hazard Mater.*, 372:85-93

Garner, R. (2017). Solar Irradiance. https://www.nasa.gov/mission_pages/sdo/science/solar-irradiance.html. Consultado el 9 de mayo de 2019

Geeraerd, A., Valdramidis, V., Van Impe, J. (2005). GInaFiT, a freeware tool to assess non-log-linear microbial survivor curves. *International Journal of Food Microbiology*, 102:95- 105

Giannakis, S., Darakas, E., Escalas-Cañellas, A., Pulgarin, C. (2015). Solar disinfection modeling and post-irradiation response of *Escherichia coli* in wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 281:588-598

- Gogniat, G., Dukan, S. (2007). TiO₂ photocatalysis causes DNA damage via Fenton reaction-generated hydroxyl during the recovery period. *Appl. Environ. Microbiol.*, 73:7740-7743
- Goi, Anna. (2005). *Advanced Oxidation Processes for water purification and soil remediation*. Tesis doctoral. Universidad Técnica de Tallin. Tallin, Estonia.
- Gopal, K., Sushree, S., Bersillon, G., Shashi, P. (2007). Chlorination byproducts, their toxicodynamics and removal from drinking water. *Journal of Hazardous Materials*, 140, 1-6.
- Gueymard, C. (2004). The sun's total and spectral irradiance for solar energy applications and solar radiation models. *Solar Energy*, 76:423–453
- Gueymard, C. (2005). Interdisciplinary applications of a versatile spectral solar irradiance model: A review. *Energy*, 30:1551–1576
- Gutiérrez-Alfaro, S., Acevedo, A., Rodríguez, J., Carpio, E., Manzano, M. (2015). Solar photocatalytic water disinfection of *Escherichia coli*, *Enterococcus* spp. and *Clostridium Perfringens* using different low-cost devices. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 91:2026-2037
- Haber, F., Weiss, J., (1934). The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proc. R. Soc. London, Ser. A.*, 147:332–351.
- Hamelin, C., Chung, Y. (1974). Optimal conditions for mutagenesis by ozone in *Escherichia coli* K12. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 24:271-279
- Hamelin, C., Sarham, F., Chung, Y. (1978). Induction of deoxyribonucleic acid degradation in *Escherichia coli* by ozone. *Experientia*, 34:1578-1579
- Hrudey, S. (2009). Chlorination disinfection by-products, public health risk tradeoffs and me. *Water Res.*, 43:2057-2092
- Hunt, N., Mariñas, B. (1999). Inactivation of *Escherichia coli* with ozone: chemical and inactivation kinetics. *Water Res.*, 33:2633-2641

- Iqbal, M. (1983). *An introduction to solar radiation*. Ontario: Academic Press Canada.
- Irigoyen-Campuzano, R.; González-Béjar, M.; Pino, E.; Proal-Nájera, J.B.; Pérez-Prieto, J. (2017). A Metal-Free, Nonconjugated Polymer for Solar Photocatalysis. *Chem-Eur J.*, 23:2867-2876
- Isaac, R., Morris, J. (1985). Transfer of active chlorine from chloramine to nitrogenous organic compounds. 2. Mechanism. *Environ. Sci. Technol.*, 19:810-814
- Ishizaki, K., Sawadaishi, K., Miura, K., Shinriki, N., (1987). Effect of ozone on plasmid DNA of *Escherichia coli* in situ. *Water Res.*, 21:823-827
- IUPAC. (2004). *Compendium of Chemical Terminology, Gold book*.
- Jones, C. (1999). *Application of Hydrogen Peroxide and Derivatives*. Cambridge: Clarck J. y Braithwaite M.J. Eds.
- Kim, J., Chung, Y., Shin, D., Kim, M., Lee, Y., Lim, Y., Lee, D. (2003). Chlorination by-products in surface water treatment process. *Desalination*, 151:1-9
- Klamerth, N. (2011). *Application of a solar photo-fenton for the treatment of contaminants in municipal wastewater effluents*. Tesis doctoral. Universidad de Almería. Almería, España.
- Krysa, J., Zlamal, M., Kment, S., Brunclikova, M., Hubicka, Z. (2015). TiO₂ and Fe₂O₃ Films for Photoelectrochemical Water Splitting. *Molecules*, 20:1046-1058
- Kuhn, H, Försterling, H. (2000). Kinetics of Chemical Reactions. En *Principles of Physical Chemistry*. West Sussex: John Wiley & Sons, LTD.
- Lee, W., Westerhoff, P. (2009). Formation of organic chloramines during water disinfection – chlorination versus chloramination. *Water research*, 43:2233-2239
- Lente, G. (2018). Facts and alternative facts in chemical kinetics: remarks about the kinetic use of activities, termolecular processes, and linearization techniques. *Curr. Opin. Chem. Eng.*, 21:76-83

- Liang, L., Singer, P. (2003). Factors Influencing the Formation and Relative Distribution of Haloacetic Acids and Trihalomethanes in Drinking Water. *Environ. Sci. Technol.*, 37:2920-2928
- Linley, E., Denyer, S., McDonnell, G., Simons, C., Maillard, J. (2012) Use of Hydrogen Peroxide as a Biocide: New Consideration of its Mechanisms of Biocidal Action. *J Antimicrob Chemother*, 67:1589-1596
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M., Blanco, J., Gernjak, W. (2009) Decontamination and Disinfection of Water by Solar Photocatalysis: Recent Overview and Trends. *Catal. Today*, 147:1-59
- Munter, R. (2001). Advanced oxidation processes – Current status and prospects. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, 50:59–80
- National Cancer Institute. (1976). *Report on Carcinogenesis Bioassay of Chloroform. Carcinogenesis Program*. Bethesda: Div. of Cancer Cause & Prevention, Bethesda, Md.
- Noyola, A., Padilla-Rivera, A., Morgan-Sagastume, J., Güereca, L., Hernández-Padilla, F. (2012). Typology of Municipal Wastewater Treatment Technologies in Latin America. *Clean-Soil, Air, Water*, 40: 926-932
- Noyola, A., Paredes, M., Morgan-Sagastume, J., Güereca, L. (2016), Reduction of greenhouse gas emissions from municipal wastewater treatment in Mexico based on technology selection. *Clean-Soil, Air, Water*, 44:1-8
- Núñez-Núñez, C., Cháirez-Hernández, I., García-Roig, M., García-Prieto, J., Melgoza-Alemán, M., Proal-Nájera, J. (2018). UV-C/H₂O₂ Heterogeneous Photocatalytic Inactivation of Coliforms in Municipal Wastewater on TiO₂/SiO₂ Fixed Bed Reactor: Kinetics and Statistical Approach. *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, 125:1159-1177
- Oates, P., Shanahan, P., Polz, M. (2003). Solar disinfection (SODIS): simulation of solar radiation for global assessment and application for point-of-use water treatment in Haiti. *Water Research*, 37:47–54

Organización Mundial de la Salud. (2008). *Guías para la calidad del agua potable. Vol. 1: Recomendaciones*. (Tercera edición). Ginebra: Autor.

Pantoja, J. (2015). *Estudio de la degradación de materia orgánica presente en aguas residuales municipales mediante el uso de dióxido de titanio (TiO₂) como fotocatalizador*. Tesis doctoral. Instituto Politécnico Nacional, CIIDIR Durango. Durango, México.

Pantoja-Espinoza, J., Proal Nájera, J., García-Roig, M., Cháirez-Hernández, I., Osorio-Revilla, G. (2015). Eficiencias comparativas de inactivación de bacterias coliformes en efluentes municipales por fotólisis (UV) y por fotocatalisis (UV/TiO₂/SiO₂). Caso depuradora de aguas de Salamanca, España. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 14:119-135

Patil, S. Valdramidis, V., Karatzas, K., Cullen, P., Bourke, P. (2011). Assessing the microbial oxidative stress mechanism of ozone treatment through the responses of *Escherichia coli* mutants. *J. Appl. Microbiol.*, 111:136-144

Pignatello, J. (1992). Dark and photoassisted Fe³⁺ catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Science and Technology*, 26:944-951.

Ray, A., Beenackers, A. (1998). Development of a new photocatalytic reactor for water purification. *Catalysis today*, 40:73-83

Reyes, M. (2016). *Uso del cloro en las plantas de tratamiento de aguas residuales domésticas: desinfección y formación de subproductos*. Tesis de maestría. Instituto Politécnico Nacional, CIIDIR Durango. Durango, México.

Rhodes, R., Umphres, M. (1978). The formation of trihalomethanes. *Journal - American Water Works Association*, 70:604–612

Rincón, A., Pulgarin, C. (2004) Bactericidal Action of Illuminated TiO₂ on Pure *Escherichia Coli* and Natural Bacterial Consortia: Post-Irradiation Events in the Dark and Assessment of the Effective Disinfection Time. *Appl. Catal. B-Environ*, 49:99-112

Rincón, A., Pulgarin, C. (2003) Photocatalytical Inactivation of *E. Coli*: Effect of (Continuous–intermittent) Light Intensity and of (Suspended–fixed) TiO₂ Concentration. *Appl. Catal. B-Environ*, 44:263-284

Rizzo, L., Della, A., Fiorentino, A., Li, G. (2014). Disinfection of urban wastewater by solar driven and UV lamp – TiO₂ photocatalysis: Effect on a multi drug resistant *Escherichia coli* strain. *Water Research*, 53:145-152

Rodríguez, M., Sérodes, J. (2001). Spatial and temporal evolution of trihalomethanes in three water distribution systems. *Wat. Res.*, 35:1572–1586

Rodríguez-Chueca, J., Ormad, M., Mosteo, R., Canalis, S., Ovelleiro, J. (2016). *Escherichia Coli* Inactivation in Fresh Water through Photocatalysis with TiO₂-Effect of H₂O₂ on Disinfection Kinetics. *CLEAN – Soil, Air, Water*, 44:515-524

Rook, J. (1974). Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *Wtr. Trtmt. Exam.*, 23:234

Rosal, R., Rodriguez, A., Letón, P., Gómez, M., Perdigón, J., Petre, A., Bolter, K., García, E., Agüera, A., Fernandez-Alba A. (2009). Removal of emerging pollutants in urban wastewater through biological treatment followed by ozonation. En *4ta Reunión Programa consolidar Tragua*. Alicante, España.

Safarzadeh-Amiri, A., Bolton, J., Cater, S. (1996). The use of iron in advanced oxidation processes. *Journal of advanced oxidation technologies*, 1:18-26

Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Comisión Nacional del Agua. (2012). *Situación del Subsector Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento*. (Edición 2012). México D.F.

Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Comisión Nacional del Agua. (2018). *Estadísticas del Agua en México*. (Edición 2018). México D.F.

Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Comisión Nacional del Agua. (2016). *Situación del Subsector Agua Potable, Drenaje y Saneamiento*. (Edición 2016). México D.F.

Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales, Comisión Nacional del Agua (1997). *Norma Oficial Mexicana Nom-001-Semarnat-1996, Que Establece Los Límites Máximos Permisibles De Contaminantes En Las Descargas De Aguas Residuales En Aguas Y Bienes Nacionales*. México.

Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales, Comisión Nacional del Agua (1998). *Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal*. México.

Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales, Comisión Nacional del Agua (1998). *Norma Oficial Mexicana NOM-003-SEMARNAT-1997, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público*. México.

Shettle, E., Fenn, R. (1979). *Models for the aerosols of the lower atmosphere and the effects of humidity variations on their optical properties*. Reporte AFGL-TR-79-0214, Air Force Geophysics Lab., Hanscom, MA.

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

Subramanian, M., Kannan, A. (2008). Effect of Dissolved Oxygen Concentration and Light Intensity on Photocatalytic Degradation of Phenol. *Korean J. Chem. Eng*, 25:1300-1308

Tippens, P. (2001). *Física, conceptos y aplicaciones*. (Sexta edición). México D.F.: McGraw Hill.

Turini, E., Dino, E., Bueno, P. (2016). A high-performance doped photocatalysts for inactivation of total coliforms in superficial waters using different sources of radiation. *Journal of Environmental Management*, 177:264-270

U.S. Environmental Protection Agency. (1999). *Wastewater Technology Fact Sheet Ozone Disinfection*. EPA 832-F-99-063. Washington: Author

Uyguner, C., Birben, C., Bekbolet, M. (2018). A comprehensive review on the use of second generation TiO₂ photocatalysts: Microorganism inactivation. *Chemosphere*, 211:420-448

Von Sonntag, C., Von Gunten, U. (2012). *Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment from Basic Principles to Applications*. London: IWA Publishing.

Wang, J., Xu, L. (2012). Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42:251–325

WBCSD. (2005). *Water, facts and trends*. Suiza: Author.

WHO. (2015). *Drinking-water. Fact sheet N°391*.
<http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs391/en/>
Consultado el 2/01/2015

Wolfe, R., Ward, N., Olson, B., (1985). Interference in the bactericidal properties of inorganic chloramines by organic nitrogen compounds. *Environ. Sci. Technol.*, 19:1192-1195

Yasar, A., Ahmad N., Chaudhry, M., Rehman, M., Khan A. (2006). Ozone for Color and COD Removal of Raw and Anaerobically Biotreated Combined Industrial Wastewater. *Polish J. of Environ. Stud.*, 16:289-294

Yurdakal, S., Loddò, V., Bayarri, Ferrer, B., Palmisano, G., Augugliaro, V., Giménez, J., Palmisano, L. (2007). Optical Properties of TiO₂ Suspensions: Influence of pH and Powder Concentration on Mean Particle Size. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46:7620-7626

Zepp, R., Faust, B., Hoigné, J. (1992). Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron (II) with hydrogen peroxide: the photo-fenton reaction. *Environmental Science and Technology*, 26:313-319

X. ANEXOS

10.1 Cards requeridas por la herraminta SMARTS

A continuación se muestra como ejemplo del acomodo de las variables a introducir en la preparación del archivo smart295.inp. La programación corresponde al 5 de julio, fecha de realización de uno de los experimentos de fotocatalisis, sin adición de H₂O₂ y con pH inicial de 5.

```
'JULIO 5'  
1  
819 1.885 0  
0  
25 148 'SUMMER' 21  
1  
1  
0  
2  
400  
7  
'S&F_URBAN'  
0  
0.084  
8  
1  
12 20. 180.  
400 1100 1 1367  
2  
400 1100 1  
7  
2 4 6 7 8 12 43  
0  
0  
0  
1  
3  
2016 7 5 11.30 24 -104 -6  
2016 7 5 12.00 24 -104 -6  
2016 7 5 12.30 24 -104 -6
```

10.2 Mecanismo de reacción fotocatalítica en fase heterogénea

En la reacción de fotocatalisis heterogénea, el consumo del sustrato (S) se representa por la ecuación 1:

$$-V_s = -d(s)/d(t) = K_r(OH_{ads}^*)(S)_{ads} \quad (1)$$

Donde K_r es la constante de reacción, OH_{ads}^* representa los radicales $OH\bullet$ adsorbidos en la superficie del catalizador y $(S)_{ads}$ es la concentración del sustrato adsorbido en su superficie.

La concentración de radicales hidroxilo alcanza una concentración estable como función de la intensidad de radiación, la superficie del sólido y la composición de la solución, y permanece constante mientras no haya cambios en estos factores, Por tanto, de la ecuación 1 podemos extraer la siguiente ecuación (2):

$$K_r(OH_{ads}^*) = K_1 \quad (2)$$

Donde K_1 representa la constante de reacción como función de la temperatura, pH, oxígeno disuelto y concentración y superficie del catalizador.

Al combinar las ecuaciones 1 y 2, obtenemos la ecuación 3:

$$-V_s = -d(S)/d(t) = K_1(S)_{ads} \quad (3)$$

Para una reacción heterogénea, se considera también los que las especies adsorbidas tienden al equilibrio según la ecuación de Langmuir (4):

$$(S)_{ads} = K_A \cdot (S) / [1 + K_A(S)] \quad (4)$$

Donde K_A representa la constante de equilibrio de adsorción.

Sustituyendo la ecuación 4 en la 3, obtenemos la ecuación 5:

$$-V_s = -d(S)/d(t) = K_1(K_A \cdot (S) / [1 + K_A(S)]) \quad (5)$$

Si en la ecuación 5 consideramos que $K_A \cdot (S) \ll 1$, resulta la ecuación 6:

$$-V_S = -d(S)/d(t) = K_1[K_A \cdot (S)] \quad (6)$$

Integrando la ecuación 6, obtenemos:

$$(S)_t = (S_0)e^{-K_A K_1 t} \quad (7)$$

Por tanto, el producto de las constantes $K_A K_1$ será proporcional a otra constante, de acuerdo a la ecuación 8:

$$K_{fc} = K_A \cdot K_1 \quad (8)$$

Sustituyendo la ecuación 8 en la 7, obtenemos la expresión para calcular K_{fc} , de acuerdo a la ecuación 9:

$$(s)_t = (s)_0 e^{-(K_{fc}) \cdot t} \quad (9)$$

Que puede expresarse como la ecuación 10:

$$(X)_t = (X)_0 e^{-(K_{fc}) \cdot t} \quad (10)$$