



EFICIENCIAS COMPARATIVAS DE INACTIVACIÓN DE BACTERIAS COLIFORMES EN EFLUENTES MUNICIPALES POR FOTÓLISIS (UV) Y POR FOTOCATÁLISIS (UV/TiO₂/SiO₂). CASO: DEPURADORA DE AGUAS DE SALAMANCA, ESPAÑA

COMPARATIVE EFFICIENCIES OF COLIFORM BACTERIA INACTIVATION IN MUNICIPAL WASTEWATER BY PHOTOLYSIS (UV) AND PHOTOCATALYSIS (UV/TiO₂/SiO₂). CASE: TREATMENT WASTEWATER PLANT OF SALAMANCA, SPAIN

J.C. Pantoja-Espinoza¹, J.B. Proal-Nájera^{1*}, M. García-Roig², I. Cháirez-Hernández¹, G.I. Osorio-Revilla³

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

²Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico del Agua, Universidad de Salamanca, España. Av. de Campo Charro s/n. Campus Unamuno. Facultad de Farmacia. 37080.

³Depto. de Ing. Bioquímica, ENCB, IPN. Prol. de Carpio y Plan de Ayala s/n. Col. Sto. Tomás, D.F., México, 11340.

Recibido 8 de Agosto 2014; Aceptado 13 de Enero de 2015

Resumen

Se inactivaron bacterias *Escherichia coli* y coliformes totales presentes en efluentes municipales tratados biológicamente mediante fotólisis (radiación UV-C), así como por fotocatalisis heterogénea (UV-C/TiO₂/SiO₂), utilizando 50 L de muestra del efluente, recirculados en un caudal de 1000 L/h en un fotorreactor UV, durante 150 min de reacción y temperatura constante. En cada experimento se tomaron muestras a diferentes tiempos y se contaron las unidades formadoras de colonias, determinando la cinética de inactivación de las bacterias mediante la aplicación de un diseño factorial 2x2 con covariable y mediciones repetidas. Las constantes de velocidad de inactivación de bacterias coliformes obtenidas por ambos procesos, fotólisis y fotocatalisis, indican la eficiencia en tiempos cortos de la inactivación total de *E. coli* y de coliformes totales. El análisis de varianza muestra significancia ($p < 0.05$) para el efecto del Proceso Avanzado de Oxidación, las bacterias y la covariable (unidades formadoras de colonias iniciales). La comparación de las constantes de velocidad de inactivación de bacterias en tiempos cortos de tratamiento, obtenida por la prueba t-Student, demostró que la fotólisis y la fotocatalisis heterogénea presentan diferencias significativas ($p < 0.05$), permitiendo a ambas cumplir con la normatividad Española, referida para *E. coli*

Palabras clave: análisis ANOVA, constante de velocidad, fotocatalisis, TiO₂/SiO₂, *E. coli*.

Abstract

Photolysis (UV-C radiation) and heterogeneous photocatalysis (UV-C/TiO₂/SiO₂) were used to inactivate *E. coli* and total coliform bacteria in biologically treated municipal wastewater. A 50 L sample was used with a recirculation rate of 1000 L/h through a UV photo reactor for 150 min reaction time, at a constant temperature. Samples were taken at different time intervals from each experimental run, then the colony forming units were counted, and the inactivation kinetic reaction was determined in a 2x2 factorial design with co-variable and replicates. The inactivation rate constants for coliform bacteria obtained in both processes, photolysis and photocatalysis, showed total *E. coli* and total coliform bacteria inactivation in short reaction times. ANOVA ($p < 0.05$) showed a significant effect for the Advanced Oxidation Process, bacteria and the co-variable (initial colony forming units). Comparison of the bacteria inactivation constant rates in short treatment times, obtained by t-Student test, demonstrated that photolysis and heterogeneous photocatalysis showed a significant difference ($p < 0.05$), allowing both techniques to fulfill the Spanish regulations for *E. coli*.

Keywords: ANOVA analysis, rate constant, photocatalysis, TiO₂/SiO₂, *E. coli*.

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

1 Introducción

El crecimiento de la población y el aumento del uso del agua para diferentes actividades han sido motivo del incremento de los niveles de contaminación y la cantidad de aguas residuales (CONAGUA, 2012). Las aguas residuales municipales (ARM) son colectadas en sistemas de alcantarillado y transportadas a las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) donde son depuradas mediante los procesos físico, biológico y químico. La cloración es el proceso terciario o químico utilizado en la mayoría de las PTAR, con el propósito de eliminar microorganismos patógenos y cumplir con la normatividad, sin embargo, se ha reportado que el cloro reacciona con la materia orgánica presente en aguas residuales y potables para formar compuestos organoclorados (Richardson, 2003), como son los trihalometanos (THM), los ácidos haloacéticos y los halonitrometanos (Kanan y Karanfil, 2011), los cuales están directamente relacionados con olores desagradables (Freuze y col., 2005) y con enfermedades cancerígenas (Chowdhury y col., 2011), señalando, con ello, la necesidad de nuevas propuestas tecnológicas que sustituyan la etapa de cloración. Uno de los parámetros microbiológicos establecidos, según la Norma Oficial Mexicana-NOM-003-ECOL-1997 (SEMARNAT, 1997), es el referido a los coliformes fecales, así como fundamental resulta, también, la consideración de la NOM-001-ECOL-1996 (SEMARNAT, 1996), que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en cuerpos de agua y bienes nacionales. En países de la Unión Europea, como España, el parámetro de referencia es la bacteria *Escherichia coli* (*E. coli*), como se indica en el Real Decreto (RD) 1620/2007 (MAGRAMA, 2007).

Los procesos avanzados de oxidación (PAOs) son los métodos más atractivos para degradar diferentes contaminantes orgánicos y han crecido extensamente debido a que el control de la calidad del agua y su regulación internacional son cada vez más estrictos en muchos países (Vergara-Sánchez y col., 2012). La bacteria *E. coli* y los coliformes totales (CT) son indicadores relevantes de contaminación, existiendo gran variedad de técnicas químicas para su inactivación, como la cloración y variados métodos físicos como la sonicación, la manotermosonicación, la manosonicación y la termosonicación (Lee y col., 2009). En las últimas tres décadas se han incrementado las investigaciones en torno al uso de los PAOs en la inactivación de microorganismos presentes

en agua y en aguas residuales. Abderrahmane y col., (2008), realizaron la inactivación de *E. coli* por electrocloración con polarización y Wang y col., (2008), inactivaron *E. coli* con plasma, ambos generados por descarga bipolar. Kim y col., (2008), estudiaron la inactivación de *E. coli* con iones de plata y mediante radiación UV-A y luz visible, mientras que Raffellini y col., (2011), usaron peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Estudios más recientes reportan el uso de nuevos métodos, Liang y col., (2013), causaron daño al ADN de bacterias *E. coli* con la producción de radicales libres de riboflavina, utilizando un tratamiento fotoquímico *in vitro* y el uso de luz visible azul y, por su parte, Ninomiya y col., (2013), reportan inactivación de *E. coli* mediante el uso de sonoelectrocatalisis con electrodo de TiO_2 .

Dentro de las distintas modalidades conocidas de los PAOs, la fotólisis y la fotocatalisis son los procesos con mayor énfasis en investigación. Seven y col., (2004), desactivaron microorganismos como *P. aeruginosa*, *E. coli*, *S. aureus* y *A. niger* en suspensión acuosa con TiO_2 y ZnO. Cho y col., (2004), reportaron una correlación lineal en la inactivación de *E. coli* y la concentración de radicales hidroxilo ($OH\cdot$) obtenidos con TiO_2 , por su parte, Caballero y col., (2009), experimentaron con TiO_2 inmovilizado y activado con luz fluorescente. Con el propósito de activar el fotocatalizador con luz visible (solar), Akhavan, (2009), analizó la fotodegradación de *E. coli* sobre películas delgadas con TiO_2 en fase anatasa y dopado con plata, similar al trabajo de Veréb y col., (2013), quienes emplearon anatasa y rutilo comercial dopado. Como está bien documentado (Bellardita y col., 2010), para activar el semiconductor TiO_2 , tanto en su fase rutilo o anatasa, se requiere de una radiación en la región UV-A, en donde se alcanza la máxima activación del fotocatalizador, debido a la absorción de un fotón mayor o igual a la apertura de banda de energía del semiconductor o "gap" ($E_g=3.2eV$), incluso cuando el semiconductor se encuentra inmovilizado en SiO_2 (Klankaw y col., 2012). Por otra parte, el uso de radiación UV como proceso físico para la desinfección de agua y aguas residuales, se ha incrementado en los últimos años, debido a múltiples ventajas, entre ellas, por no utilizar agentes químicos, por los tiempos cortos de respuesta y por la seguridad de su uso (Lin y col., 2012). Adicionalmente, la radiación UV elimina, de forma total, bacterias, virus, esporas bacterianas y es una técnica efectiva en la desinfección de aguas residuales, especialmente para el reúso del agua en riego (Chevreumont y col., 2012; Al-Gabr y

col., 2013). Es por ello que la discusión sobre la elección de la región óptima de radiación UV (desde UV-A hasta UV-C) para inactivar microorganismos o compuestos orgánicos presentes en agua y/o en aguas residuales, con ausencia (fotólisis) o presencia de fotocatalizador, es muy amplia y diversa, encontrando referencias especializadas en toda esa gama de posibilidades (Wong y Chu, 2003; Jeong y col., 2004; Hu y col., 2008). Particularmente interesante resulta la comparación de las eficiencias de inactivación de microorganismos mediante el efecto de la concentración de TiO_2 , así como la naturaleza e intensidad de la radiación UV. En ese sentido, Benabbou y col., (2007), estudiaron el efecto de la radiación UV (UV-A, UV-B y UV-C) en la inactivación de *E. coli* en solución acuosa, en ausencia y presencia de fotocatalizador TiO_2 -Degussa P25, encontrando una mayor eficiencia de inactivación por fotólisis UV-C que la obtenida para los sistemas fotocatalíticos y, entre éstos, se determinó una eficiencia $\text{UV-C/TiO}_2 > \text{UV-A/TiO}_2$ y $\text{UV-C/TiO}_2 > \text{UV-B/TiO}_2$. Por su parte, Paleologou y col., (2007), estudiaron la eficacia de varios PAOs basados en la radiación UV y por ultrasonido para inactivar *E. coli* en agua, comparando los procesos de fotocatalisis UV-A/ TiO_2 , radiación UV-C y radiación por ultrasonido contra el efecto de cloración directa, encontrando una inactivación permanente (sin regeneración bacteriana) en tiempos cortos, sólo por radiación UV-C.

En la actualidad se cuenta con fotocatalizadores de nueva generación, obtenidos por diferentes procedimientos de síntesis y que son aplicados con éxito en la degradación de contaminantes en agua, mismos que forman un conjunto de arcillas delaminadas con TiO_2 (Carriazo y col., 2014), o que generan películas homogéneas con un espesor controlado, caracterizándose por una excelente adherencia a sustratos de vidrio y por presentar una mejor dispersión de las partículas de TiO_2 (Soto-Borbón y col., 2014), así como aquellos que son obtenidos por la formación *in situ* de capas superficiales funcionales sobre materiales cerámicos, como lo es el caso de los sistemas fotocatalizador/soporte: $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ y $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ (Ishikawa y col., 2002), cuyas fibras fueron obtenidas, para el primer caso, por descomposición térmica a altas temperaturas de mezclas (50/50 peso) de policarbosilano y butóxido de titanio, dando origen al comercialmente conocido fotocatalizador UBE (UBE Photocatalyst Systems, 2002), que puede emplearse para tratar mezclas complejas de

contaminantes en agua, así como en la desinfección de virus, bacterias y agentes patógenos microbiológicos presentes en agua (Marina-Sánchez, 2009). El uso del sistema $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ con aplicación de radiación UV-C, constituye un PAO que permite la desinfección de aguas, eliminando los riesgos para la salud y el medio ambiente derivados de la masiva utilización de desinfectantes químicos (Gianzo, 2005). Particularmente amplio ha sido el reporte de su uso en la desinfección de aguas de *Cryptosporidium parvum* y *Giardia lamblia* (Navalon y col., 2009), quienes utilizaron un fotocatalizador soportado UBE ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) y radiación con lámpara en la región UV-C ($\lambda = 254 \text{ nm}$), encontrando una mayor eficiencia de desinfección por fotocatalisis heterogénea (UV-C/ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) que la obtenida por simple radiación UV-C, con la misma lámpara, concluyendo que la acción de ese sistema heterogéneo con radiación UV-C es aún más eficiente con la presencia de muy pequeñas dosis de hipoclorito, recomendando ampliamente su uso en la desinfección de agua para actividades públicas recreacionales que presentan un alto riesgo de contaminación biológica. Otros investigadores (Gianzo y col., 2005), reportan la comparación de la inactivación total de *E. coli* en agua, mediante fotólisis por radiación con lámpara en la región UV-C ($\lambda = 254 \text{ nm}$) y por fotocatalisis UBE (UV-C/ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) en la misma región de radiación, encontrando una inactivación del 99.9% de los microorganismos en 60 min de reacción por fotocatalisis, la cual incrementa, a su vez, en un 300% la eficacia de la acción bactericida de la radiación UV-C simple. No obstante lo anterior, Marugán y col. (2008), reportaron la utilización del sistema catalizador-soporte ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) en el proceso de inactivación de *E. coli* en suspensión por fotocatalisis homogénea, desarrollando una novedosa propuesta cinética para la desinfección fotocatalítica, obteniendo que, en general, el sistema ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) en estas condiciones es muy ineficiente, concluyendo que la composición química del agua influye intensamente en la eficiencia del proceso de desinfección.

Cuando se plantea el seguimiento en tiempo real de la degradación fotocatalítica de materia orgánica en fase líquida, se prefieren los reactores con el TiO_2 inmovilizado en un soporte inerte mediante procedimientos físicos o químicos, facilitándose la detección en línea, dentro de la línea o *in situ* (Amador-Hernández y col., 2011), toda vez que estos reactores presentan, como ventajas principales, la distinta fase de agregación del fotocatalizador con respecto a la sustancia de interés, además de que pueden operar en continuo. Rincón y Pulgarín,

(2005), inactivaron *E. coli* y CT presentes en efluentes municipales tratados biológicamente (EMTB), empleando un reactor fotocatalítico coaxial mediante fotocatalisis homogénea y radiación UV-A/TiO₂, encontrando buenas eficiencias de inactivación. Por su parte, Van Grieken y col. (2009), inactivaron *E. coli* en EMTB utilizando un sistema de reactor fotocatalítico de pared, así como también utilizando un sistema en suspensión, obteniendo que el segundo sistema fue más eficiente en relación al primero. La eficiencia en la desinfección de aguas de microorganismos presentes, ha dado lugar a una nueva modalidad de reactor que incorpora el fotocatalizador UBE (TiO₂/SiO₂) en su estructura, aplicando radiación con lámpara en la región UV-C ($\lambda = 254$ nm), el cual ha sido eficazmente utilizado en la piscina del Hospital de Paraplégicos de Toledo, España, en donde se reporta hasta un 99.9% de eficacia en la eliminación de microorganismos patógenos (Cachaza y col., 2005), así como también se reporta el uso de un módulo fotocatalizador UBE para desinfectar el agua en la torre de refrigeración de la clínica de La Luz de Madrid, España (De Felipe-García, 2008), generando, entre otras ventajas, prescindir del uso de biocidas y otros productos químicos, consiguiéndose que los niveles de aerobios y bacterias cayeran drásticamente, hasta resultar estos prácticamente inexistentes.

Los EMTB son aguas residuales con composición de bacterias y materia orgánica variable, y se ha demostrado el efecto de la radiación UV-C sobre bacterias *E. coli* y CT en presencia de sustancias de origen farmacéutico, tales como cafeína, ketorolaco, doxiciclina, antipirina y acetaminofén en EMTB (Rivas y col., 2011), y sobre 4-acetamidoantipirina, hidrocortisona, sulfametoxasol y diclofenaco en solución acuosa, simulando EMTB (Pablos y col., 2013). En ese sentido, Luna-Sánchez y col., (2013), degradaron omeprazol en solución acuosa sobre TiO₂ -Degussa P25, utilizando lámparas UV de baja energía en tiempos cortos de reacción, reportando que el compuesto de origen farmacéutico no alcanza la mineralización en forma rápida. Es por ello que la dificultad de remoción o degradación de contaminantes en solución acuosa y en aguas residuales, consiste principalmente en la presencia de diferentes compuestos y sus concentraciones. De acuerdo con esto último, Rincón y Pulgarín, (2004), y Alrousan y col., (2009), reportaron que la presencia de componentes orgánicos e inorgánicos en el agua influye de manera determinante en la velocidad de inactivación de *E. coli*. Es importante tener en cuenta, por lo antes expuesto, que no

obstante el exitoso desarrollo de nuevas tecnologías de desinfección para obtener agua potable de calidad, y entre ellas, la aplicación de la fotocatalisis heterogénea, que ha atraído la principal atención (McCullagh y col., 2007), se debe contemplar que las características de los distintos tipos de agua y la configuración catalítica para la oxidación de moléculas orgánicas, no se pueden extrapolar hacia la inactivación de microorganismos en agua o en agua residual, haciéndose necesaria una evaluación del proceso para cada aplicación específica (Marugán y col., 2010).

Con fundamento en lo anterior y con la finalidad de contribuir a la optimización del proceso de tratamiento de EMTB en la PTAR de Salamanca, España, a través de una comunicación original, el presente trabajo establece como principal objetivo: Comparar las eficiencias de inactivación de bacterias coliformes (*E. coli* y CT) presentes en efluentes municipales tratados biológicamente, mediante el uso de radiación UV-C (fotólisis) y mediante radiación en presencia de un fotocatalizador soportado UBE (UV-C/TiO₂/SiO₂), teniendo como caso de estudio la Depuradora de Aguas de Salamanca, España (DASE). Para cumplir con ese objetivo se deberán cubrir las siguientes metas: 1. Determinar y comparar el recuento de las unidades formadoras de colonias de bacterias coliformes (*E. coli* y CT) en función del tiempo, bajo idénticas condiciones experimentales en ambos procesos, cumpliendo con la normatividad española establecida (MAGRAMA, 2007). 2. Determinar la cinética de reacción para ambos procesos de inactivación de bacterias coliformes (*E. coli* y CT), comparando las constantes de velocidad de reacción con el fin de establecer las diferencias significativas entre ambos procesos y 3. Realizar un análisis estadístico mediante un ANOVA general para un diseño experimental con covariable y mediciones repetidas, que deberá confirmar las eficiencias comparativas entre los procesos, para la inactivación de bacterias coliformes (*E. coli* y CT).

2 Metodología

2.1 Área de estudio

Los experimentos se realizaron con efluentes EMTB de la PTAR de Salamanca, España, con coordenadas de ubicación geográfica 40°58'17.2''Norte, 5°42'52.4''Oeste, en la cual se da tratamiento a ARM generadas por aproximadamente 150 mil habitantes.

La estación depuradora de aguas residuales (EDAR) cuenta con todos los procesos estandarizados de tratamiento de aguas de la Unión Europea (UE), en donde el proceso primario o físico consiste en retirar sólidos suspendidos mediante rejillas, tamices y decantadores, así como sistemas que garantizan el completo desarenado y desengrasado de ARM. En el proceso secundario o biológico, se cuenta con un sistema de lodos activados, desnitrificación y clarificación. El proceso terciario, como en la mayoría de las PTAR a nivel mundial, consiste en la desinfección por cloración para la eliminación de microorganismos presentes, conforme a la normatividad española (MAGRAMA, 2007), antes de descargar las aguas tratadas a un afluente del río Tormes, en la Provincia de Salamanca, perteneciente a la Comunidad Autónoma de Castilla y León, España. La EDAR de Salamanca, España, es moderna y de control automatizado, cuenta, además, con pabellones de generación de gas natural a través de digestores, mismos que alimentan a una planta generadora de energía eléctrica, que es utilizada, en parte, para necesidades energéticas de la propia planta.

2.2 Reactor UV con fotocatalizador UBE incorporado

La Fig. 1, muestra el esquema del fotorreactor UV utilizado, que incorpora el fotocatalizador UBE ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) en su estructura, aplicando radiación con lámpara en la región UV-C ($\lambda = 254 \text{ nm}$), mostrando la sección troncocónica de filtros que soportan al fotocatalizador UBE ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$). Se muestran, asimismo, los componentes del reactor piloto utilizado, que consta de un tanque reservorio de 50 L, una bomba de impulsión con capacidad de 1 hp, que proporciona un caudal de hasta 1000 L/h, para garantizar el correcto funcionamiento del equipo, un filtro de sólidos con tamiz de 50 micras, un rotámetro (firma TecFluid), cuatro conos de acero inoxidable colocados longitudinalmente y rigidizados en su contorno externo con varillas del mismo material, que fijan en su estructura al fotocatalizador UBE, evitando el paso de partículas sólidas, el deterioro de la fibra y la consiguiente pérdida de efectividad. En el interior, la lámpara se encuentra situada en el centro del cilindro, concéntrica con el cartucho de fibra fotocatalítica, de manera que la luz UV incide sobre la superficie interna del cartucho. El exceso de radiación es reflejada sobre la superficie interna de la carcasa del reactor, con pulido tipo espejo, incidiendo sobre la superficie exterior del cartucho (Gianzo y col.,

2005). La lámpara utilizada es del tipo de descarga de vapor de mercurio a baja presión, con envoltura tubular de vidrio en formato estrecho T5 (firma Philips), que emite radiación UV-C con un máximo de longitud de onda de 254 nm.

El reactor fotocatalítico está diseñado como un reactor de lecho fijo y de flujo pistón vertical, con entrada inferior y salida lateral superior, emplea como material semiconductor una fibra fotocatalítica no tejida con gradiente en la estructura cristalina, cuya patente pertenece a la empresa UBE Industries (UBE Photocatalyst Systems, 2002), en la que el semiconductor (TiO_2) se encuentra fijo en una red cristalina del soporte (SiO_2), evitando el fenómeno de arrastre del fotocatalizador de la superficie del soporte (fenómeno conocido como peeling), como consecuencia de su fricción con el flujo del fluido. La máxima presión que soporta la fibra es de hasta 10 Kg/cm^2 , encontrando su óptimo funcionamiento en el intervalo de 3 a 6 Kg/cm^2 . Asimismo se utilizó un termómetro digital (firma Crison, Modelo 638Pt), una autoclave (Certoclav, Modelo Multicontrol 18L), una campana de flujo laminar (firma Isocide), una estufa para uso constante a $37 \text{ }^\circ\text{C}$ (firma Memmer). Utilizando, también, micropipetas (firma Eppendorf), material microbiológico estéril, puntillas de 1 mL, pipetas de 10 mL y recipientes de 250 mL, frascos con 90 mL de agua peptonada y tubos con tapa, conteniendo 9 mL de agua destilada estéril, así como Placas Petrifilm (3M) para el recuento de *E. coli* y CT.

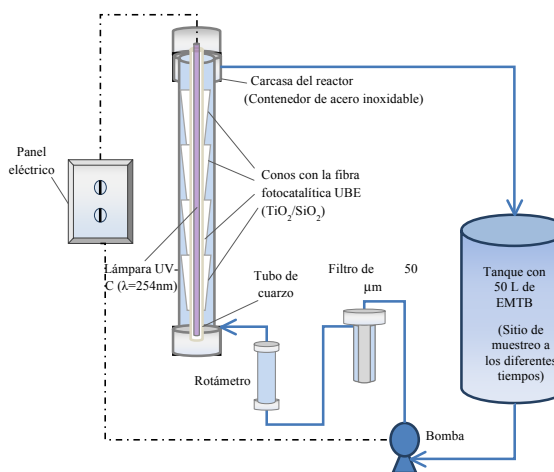


Fig. 1. Esquema del fotorreactor UV con sección troncocónica, conteniendo la fibra fotocatalítica comercial UBE ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$), instalado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico del Agua (CIDTA), de la Universidad de Salamanca, España.

2.3 Descripción del experimento en el reactor UV

Se depositaron, por experimento, volúmenes de 50 L de EMTB de la PTAR de Salamanca, España, en el tanque de alimentación del reactor UV. Se acciona la bomba ajustando el flujo a 1000 L/h, durante 150 min y temperatura constante a 15 °C, la cual se controla mediante un refrigerante, llevando a cabo, para efecto de un control total de los parámetros involucrados en la determinación de las eficiencias de inactivación de bacterias coliformes, los experimentos siguientes:

1. Sin lámpara y sin fotocatalizador (SL/SF),
2. Sin lámpara y con fotocatalizador (SL/CF),
3. Fotólisis con lámpara UV-C y sin fotocatalizador (CL/SF) y
4. Fotocatálisis heterogénea con lámpara UV-C y fotocatalizador TiO₂/SiO₂ (CL/CF).

En los experimentos SL/SF y SL/CF se tomaron muestras de 100 mL a los tiempos 0, 5, 10, 15, 25, 60 y 150 min. En la fotólisis CL/SF y fotocatálisis heterogénea CL/CF, se tomaron muestras a los tiempos 0, 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 35, 60 y 150 min. Para cada muestra adquirida de los distintos experimentos se contabilizaron las unidades formadoras de colonias por cada 100 mL (UFC/100 mL) de *E. coli* y CT.

2.4 Análisis microbiológicos

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

2.5 Análisis cinético

Se determinaron los parámetros cinéticos (n , τ , k_{FT} , k_{FC}) de inactivación de bacterias *E. coli* y CT, para el proceso de radiación UV-C en ausencia

de fotocatalizador UBE, así como en presencia del mismo (UV-C/TiO₂/SiO₂), determinando el orden de la reacción de inactivación (n), la vida media (τ), la constante de velocidad de la reacción fotolítica (k_{FT}) de inactivación de bacterias (*E. coli* y CT), así como la constante de velocidad de la reacción fotocatalítica (k_{FC}) para el proceso de inactivación (*E. coli* y CT), a través de la cinética formal de inactivación de microorganismos, en donde los valores de las constantes están influenciados por la magnitud del pH, la temperatura, el fotocatalizador y la intensidad de radiación, además de las propiedades de los contaminantes involucrados (Zhao y Yang, 2003).

Se comprobó el orden de reacción (Kuhn y Försterling, 2000) por el método gráfico lineal ($\ln X$ vs t), donde t es el tiempo al cual se inactivan las bacterias y $X = \text{UFC}/100$ mL corresponde a las unidades formadoras de colonias al tiempo t , encontrando el coeficiente de determinación (R^2) para cada caso y, de esa manera, confirmar tanto el orden de la reacción de inactivación de bacterias coliformes (n), como la magnitud de la constante de velocidad de inactivación de bacterias (*E. coli* y CT), tanto por fotólisis (k_{FT}), como por fotocatálisis heterogénea (k_{FC}), llevando a cabo la experimentación para ambos procesos en condiciones idénticas de radiación UV-C (Cachaza y col., 2005).

2.6 Diseño experimental

Se realizó un diseño factorial 2x2 con covariable y mediciones repetidas, cuyo modelo general se muestra en la ecuación (1) y el modelo, para cada tiempo de reacción (i), en la ecuación (2):

$$y_{ijkl} = \mu + t_i + t_i P_{ij} + t_i B_k + t_i P_j B_k + a t_i C + \varepsilon_{ijkl} \quad (1)$$

$$y_{ijkl} = \mu + P_i + B_j + P_i B_j + a C + \varepsilon_{ijkl} \quad (2)$$

En donde y son las unidades UFC, μ es la media general, t es el tiempo, P representa el tipo de PAO con los niveles fotólisis y fotocatálisis, B son las bacterias con los niveles *E. coli* y CT, a corresponde al coeficiente de regresión de la covariable, C representa la covariable UFC/100 mL iniciales de bacterias, l es el número de repeticiones y ε indica el error.

Asimismo se realizó el análisis de varianza para las mediciones repetidas por tiempo y para el modelo general, mediante el programa SAS (SAS 9.1.3 2002-2005). Se compararon las constantes de velocidad de inactivación de bacterias coliformes (*E. coli* y CT) usando el estadístico t-Student, mediante la ecuación (3), para determinar las diferencias significativas con

respecto al PAO (fotólisis y fotocátalisis) y a las bacterias.

$$t = \frac{k_1 - k_2}{\sqrt{\frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2}}} \quad (3)$$

Donde t representa el estadístico de la prueba t-Student, k_1 representa la constante de velocidad de reacción fotolítica (k_{FT}), k_2 corresponde a la constante de velocidad de reacción fotocatalítica (k_{FC}), σ_1^2 y σ_2^2 representan las varianzas y n_1 y n_2 ; el número de observaciones.

3 Resultados y discusión

3.1 Recuento de *E. coli* en experimentos en ausencia de radiación UV

La Tabla 1, muestra las UFC/100 mL de *E. coli* para los experimentos realizados con filtro de 50 micras, así como con filtro de 50 micras y conos, conteniendo el fotocatalizador UBE, el cual consta, a su vez, de la malla catalizador-soporte ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$), ambos en ausencia de luz UV-C y con un tiempo de recirculación continua de EMTB en el reactor de hasta 150 min. Puede observarse que la unidad exponencial de UFC/100 mL se mantuvo en el orden de 10^4 para los experimentos realizados durante los primeros 60 min, para *E. coli* (cuyo tamaño es de $0.5 \times 2 \mu\text{m}$), lo que demuestra que el filtro de 50 micras por sí solo, así como el conjunto de filtro de 50 micras y conos, en el reactor, no reducen el orden inicial

de bacterias (10^4) en ausencia de luz y en tiempos cortos de recirculación de EMTB, por lo tanto, su participación mecánica en el reactor no influye en la inactivación de bacterias durante los primeros 25-30 min de recirculación, después de lo cual, podría existir una influencia de la malla sobre el número de bacterias, pero no sobre el orden (10^4) de las mismas.

3.2 Inactivación de bacterias por fotólisis (UV-C) y por fotocátalisis (UV-C/ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$)

En la Tabla 2, se muestran las unidades UFC/100 mL de *E. coli* y CT de los experimentos de inactivación por fotólisis (UV-C) y por fotocátalisis heterogénea (UV-C/ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$), realizados con EMTB de la PTAR de Salamanca, España. Como se observa en esta tabla, las diferencias entre las UFC/100 mL de bacterias iniciales, a un tiempo t_0 , para *E. coli* y CT, se mantienen en el orden exponencial de 10^4 y como se discute en secciones posteriores, se consideran las UFC/100 mL de bacterias iniciales como una covariable en el análisis estadístico. Se logró inactivar el total de bacterias *E. coli* y CT mediante fotólisis y fotocátalisis en tiempos cortos de reacción (Tabla 2). Como bien puede observarse, independientemente de que los experimentos se llevaron hasta los 150 min de reacción, el tiempo máximo en el cual aún se detectan bacterias en las muestras de EMTB fue a los 20 min de iniciada la reacción por fotocátalisis, alcanzando todavía mejores tiempos por fotólisis, para la cual aún se detectan bacterias de *E. coli* a los 7 min y de CT a los 10 min de iniciada la reacción.

Tabla 1. Recuento de bacterias *Escherichia coli* en experimentos realizados en ausencia de luz (UV-C) en EMTB de la PTAR de Salamanca, España.

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

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

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

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

Tabla 2. Recuento de bacterias *Escherichia coli* y Coliformes Totales en experimentos en EMTB de la PTAR de Salamanca, España, para fotólisis (UV-C) y para fotocátalisis (UV-C/TiO₂/SiO₂).

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

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

Experimento 1: Experimentos iniciales de *E. coli* y CT^c para fotólisis y fotocátalisis

Experimento 2: Repetición de experimentos de *E. coli* y CT^c para fotólisis y fotocátalisis

Fotólisis^a: Con lámpara UV-C

Fotocátalisis^b: Con lámpara UV-C y fotocatalizador UBE (TiO₂/SiO₂)

CT^c: Coliformes totales.

Los resultados obtenidos son consistentes con los reportados por Benabbou y col., (2007), quienes inactivaron *E. coli* con los sistemas UV-A/TiO₂, UV-B/TiO₂ y UV-C/TiO₂, y fotólisis bajo esos dominios de UV (UV-A, UV-B y UV-C) sin TiO₂, reportando mayor inactivación de *E. coli* en los dominios de UV-C en ausencia de fotocatalizador y, al igual que en el presente trabajo, no se observó crecimiento bacteriano alguno para los experimentos realizados con la sola radiación UV-C, resaltando su cualidad de gran eficiencia en la desinfección de aguas residuales. Los niveles de concentración de bacterias preparados por esos autores fueron entre 10⁵-10⁶ y 10⁷-10⁸ UFC/mL, utilizando soluciones acuosas con volumen de 20 mL, la inactivación fue observada a los 20 min de iniciada la reacción, encontrando que el efecto letal al utilizar UV-C/TiO₂ fue mayor al obtenido con UV-A/TiO₂ en la inactivación de bacterias. En el presente trabajo, el volumen experimental seleccionado de agua residual de EMTB fue de mayores proporciones (50 L), bajo un caudal de 1000 L/h y las UFC iniciales fueron contabilizadas en el orden de 10⁴/100 mL, obteniendo que la fotólisis por radiación UV-C tuvo mayor efecto en la inactivación de bacterias *E. coli* y

CT que el sistema UV-C/TiO₂/SiO₂ por fotocátalisis, lo que es congruente, también, con lo establecido por Marugán y col., (2008), quienes reportaron como poco eficiente la relación catalizador-soporte (TiO₂/SiO₂) en el proceso de inactivación de *E. coli* en suspensión con fotocátalisis homogénea, debido a la dificultad que presenta el contacto de la bacteria con la superficie de TiO₂, dados los valores reducidos de las constantes cinéticas.

Los tiempos de inactivación total de la bacteria *E. coli* presente en EMTB, obtenidos en este trabajo, mediante radiación UV-C con ausencia y presencia de fotocatalizador UBE, fueron de 10 a 20 y de 20 a 35 min, respectivamente (Tabla 2), confirmando una mayor eficiencia en el uso de la fotólisis sobre la fotocátalisis heterogénea. Ambos procesos presentan, a su vez, una ventaja sobre el uso de la fotocátalisis homogénea, que radica en el ahorro de un tratamiento posterior para separar TiO₂ del agua tratada, que sugiere un costo adicional al proceso propio de la inactivación de bacterias, como también lo reportan otros autores (Malato y col., 2009). Por otra parte, es importante considerar que la reutilización del agua tratada de EMTB en la PTAR de Salamanca,

España, se ajusta al cumplimiento de la normatividad española establecida en el Real Decreto RD 1620/2007 (MAGRAMA, 2007), con referencia a *E. coli*, con el cual cumplen los resultados mostrados en la Tabla 2, en tiempos cortos, tanto por fotólisis como por fotocatalisis UBE ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$).

La inactivación del total de CT (Tabla 2), se alcanzó en un máximo de 15 a 20 min de iniciada la reacción por fotólisis con radiación UV-C y de 20 a 35 min por fotocatalisis heterogénea con el sistema UV-C/ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, mostrando mayor efectividad en el uso de la fotólisis con respecto a la fotocatalisis heterogénea para la inactivación total de bacterias en EMTB, tanto para *E. coli* como CT, siendo consistentes nuestros resultados con lo reportado por Paleologou y col., (2007), quienes trabajaron con EMTB de la PTAR de Chania, Grecia, inactivando *E. coli* y CT con el uso de radiación UV-A, UV-A/ TiO_2 y UV-C, para lo cual reportan la emisión UV-C en tiempos cortos de reacción como la más efectiva entre ellas, al inactivar el 99.99 % de CT en 30 min y el 100% en 60 minutos, estableciendo que la radiación UV-C causa un daño permanente en la inactivación, sin regeneración de la bacteria mediante un monitoreo de 24 h, demostrando una tendencia clara en la eficiencia: UV-C>UV-A/ TiO_2 , toda vez que este último alcanza la inactivación del 99.99 % de CT en 120 min y el 100%; en 240 min, mientras que para la fotólisis con UV-A, no se obtuvo inactivación alguna de CT.

De acuerdo con los resultados obtenidos (Tabla 2), puede establecerse que durante los primeros minutos de radiación con el fotocatalizador UBE (UV-C/ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$), la inactivación inicial de bacterias coliformes (*E. coli* y CT) corresponde a una etapa de inducción, con un aumento gradual en la velocidad de inactivación de los microorganismos, en la cual las especies activas generadas ($\text{OH}\cdot$) en la superficie del semiconductor, atacan la membrana de la bacteria, pero no lo suficientemente como para causar un daño letal. Posteriormente, ésta es gradualmente oxidada con el transcurso de reacción, hasta alcanzar la perforación de la membrana, lo que involucra mecanismos de resistencia de la bacteria mediante la autodefensa y autoreparación. Con el transcurso del tiempo (5-10 min) se acelera el proceso de inactivación, y el anti-estrés enzimático no es capaz de proteger la membrana de la bacteria, derivando en un proceso eficiente de inactivación del total de bacterias en tiempos cortos, lo que es ampliamente reportado en PAOs como un probable mecanismo de oxidación de microorganismos en agua y en agua residual sobre

semiconductores (TiO_2) y su efecto en el proceso de desinfección (Benabbou y col., 2007; Navalon y col., 2009; Raffellini y col., 2011; Lin y col., 2012; Pablos y col., 2013). Por otra parte, la aplicación de radiación UV-C (fotólisis) para la desinfección de microorganismos presentes en agua y en aguas residuales, sigue otro mecanismo, debido a la ausencia del semiconductor. Es probable que la inactivación de bacterias coliformes (*E. coli* y CT) ocurra por las altas energías de radiación UV-C, debido a que los fotones emitidos en esta región de radiación son absorbidos por el ADN de los microorganismos, causando un importante daño genético que reduce la reproducción bacteriana, tal y como lo reportan algunos autores (Marugán y col., 2008). Asimismo cabe considerar que la presencia del semiconductor (TiO_2) durante la inactivación de bacterias en agua, protege a la bacteria de la radiación UV-C, generando un “efecto pantalla” en el trayecto de la emisión de los rayos, lo cual podría explicar la mayor eficiencia de la inactivación fotocatalítica de microorganismos por UV-C, respecto a la fotocatalítica, en distintas regiones de radiación (UV-A/ TiO_2 a UV-C/ TiO_2), tal y como lo establecen otros autores (Paleologou y col., 2007; Benabbou y col., 2007).

3.3 Cinética de inactivación de bacterias *E. coli* y CT

Se determinaron los parámetros cinéticos para la inactivación de bacterias *E. coli* y CT en EMTB, mediante radiación UV-C con ausencia y presencia de fotocatalizador UBE, encontrando una cinética de reacción de primer orden ($n = 1$) para ambos PAO llevados a cabo, tanto para la inactivación de bacterias *E. coli* (Fig. 2a), como para la inactivación de CT (Fig. 2b), señalando consistencia de resultados en los experimentos de repetición mediante fotólisis y fotocatalisis UBE, tanto para la inactivación de bacterias *E. coli* (Fig. 3a), como para la inactivación de CT (Fig. 3b), según lo establecido en el diseño experimental. Como puede observarse, el coeficiente de determinación (R^2) alcanzado para todos los experimentos realizados, tanto para la inactivación de bacterias *E. coli* por fotólisis: $0.9740 < R^2$, como por fotocatalisis heterogénea: $0.9801 < R^2$ (Fig. 2a y Fig. 3a, respectivamente), así como para la inactivación de CT por fotólisis: $0.9539 < R^2$, como por fotocatalisis: $0.9636 < R^2$ (Fig. 2b y Fig. 3b, respectivamente), confirma el orden de la reacción ($n = 1$) y satisface el método gráfico para el cálculo de las constantes de velocidad, tanto para fotólisis (k_{FT}), como para

fotocatálisis (k_{FC}).

La constante de velocidad ($k_{FT} = 0.5821 \text{ min}^{-1}$) obtenida para la inactivación de bacterias *E. coli* por fotólisis mediante radiación UV-C, es mayor a la obtenida ($k_{FC} = 0.4058 \text{ min}^{-1}$) por fotocatalisis mediante el sistema UV-C/TiO₂/SiO₂, para la misma reacción de inactivación de *E. coli* (Fig. 2a), requiriendo, por ello, menor tiempo de vida media para inactivar las bacterias por fotólisis ($\tau = 1.19 \text{ min}$), que la requerida por fotocatalisis ($\tau = 1.71 \text{ min}$). Similar tendencia se observa en los resultados obtenidos para la repetición de inactivación de bacterias *E. coli* (Fig. 3a), mediante la fotólisis ($k_{FT} = 0.2995 \text{ min}^{-1}$ y $\tau = 2.31 \text{ min}$), con respecto a los obtenidos para la fotocatalisis ($k_{FC} = 0.2615 \text{ min}^{-1}$ y $\tau = 2.65 \text{ min}$), arrojando mejores parámetros cinéticos para el primer caso. De esta manera, las magnitudes de las constantes de velocidad promedio de inactivación de *E. coli* fueron: $k'_{FT} = 0.4408 \text{ min}^{-1}$ y $k'_{FC} = 0.3336 \text{ min}^{-1}$, por fotólisis y fotocatalisis, respectivamente, y su correspondiente vida media es 1.57 y 2.0 min, lo cual es consistente con lo reportado por Marugán y col., (2008), quienes inactivaron *E. coli* en agua desionizada por fotólisis UV-C, en 1 L de solución con 10⁶ UFC/mL de concentración inicial, encontrando un orden de reacción ($n = 1$), y una constante de velocidad de inactivación de la bacteria $k_{FT} = 0.440 \text{ min}^{-1}$, después de 60 min de reacción, bajo distintas intensidades de irradiación, explicando, a su vez, que la relación TiO₂/SiO₂ no puede ser eficiente en procesos de desinfección de aguas, toda vez que esta clase de material soportado limita el contacto entre el microorganismo y los cristales de TiO₂ localizados en la superficie externa de las partículas, disminuyendo, como consecuencia, las magnitudes de las constantes de adsorción, así como las constantes cinéticas de la reacción (k_{FC}).

La constante de velocidad y el tiempo de vida media para la inactivación de CT en EMTB, por fotólisis ($k_{FT} = 0.4904 \text{ min}^{-1}$ y $\tau = 1.41 \text{ min}$), también representan mejores parámetros que los obtenidos por fotocatalisis ($k_{FC} = 0.3535 \text{ min}^{-1}$ y $\tau = 1.96 \text{ min}$) para el mismo proceso (Fig. 2b) y, de idéntica tendencia se observa el comportamiento en la repetición de los experimentos de inactivación de CT (Fig. 3b), para los cuales también se observan mejores resultados en el caso de la fotólisis ($k_{FT} = 0.3825 \text{ min}^{-1}$ y $\tau = 1.81 \text{ min}$), con respecto a la fotocatalisis ($k_{FC} = 0.3073 \text{ min}^{-1}$ y $\tau = 2.26 \text{ min}$), independientemente de la influencia que puedan ejercer en el cálculo de estos parámetros las distintas lecturas de UFC/100 mL iniciales (Tabla 2), siguiendo

el mismo comportamiento cinético que el observado para la inactivación de *E. coli*. Las magnitudes de las constantes de velocidad promedio de inactivación de CT, determinadas en este trabajo, fueron: $k'_{FT} = 0.4364 \text{ min}^{-1}$ y $k'_{FC} = 0.3304 \text{ min}^{-1}$, por fotólisis y fotocatalisis, respectivamente, y su correspondiente vida media es 1.59 y 2.1 min. De acuerdo con lo anterior y teniendo como referencia las magnitudes de las constantes de velocidad promedio; se observa una eficiencia comparativa de inactivación de *E. coli* en EMTB 24.32 % mayor por fotólisis que por fotocatalisis y una eficiencia comparativa de 24.29 % mayor por fotólisis con respecto a la fotocatalisis, para el caso de CT, no obstante que ambos PAOs sean muy efectivos en la inactivación de esas bacterias en tiempos cortos y que ambos cumplan, también, con la normatividad establecida para la calidad del agua (MAGRAMA, 2007).

3.4 Análisis estadístico

El análisis de varianza (Tabla 3), realizado para las mediciones repetidas muestra diferencias

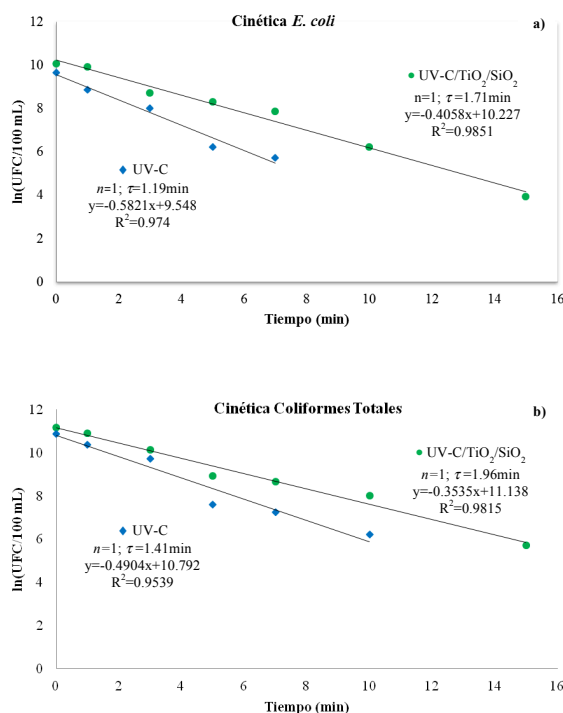


Fig. 2. Cinética de inactivación de bacterias: a) *E. coli* y b) CT en EMTB de la PTAR de Salamanca, España, por fotólisis (UV-C) y por fotocatalisis (UV-C/TiO₂/SiO₂).

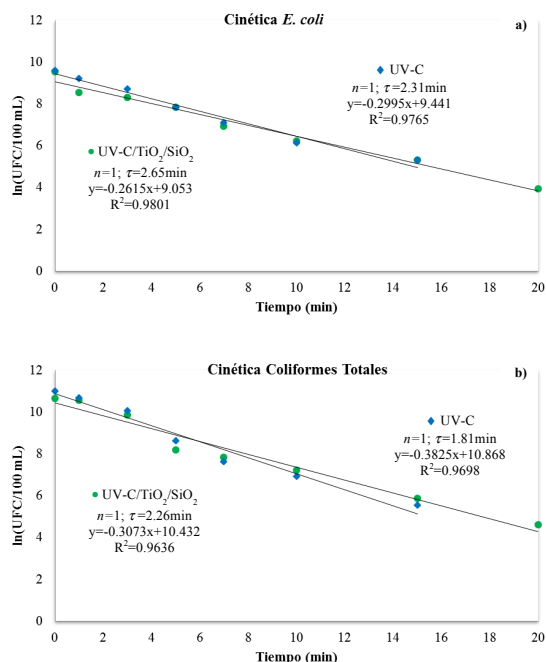


Fig. 3. Cinética de inactivación de bacterias: a) *E. coli* y b) CT en EMTB de la PTAR de Salamanca, España, por fotólisis (UV-C) y por fotocatalisis (UV-C/TiO₂/SiO₂) para experimentos de repetición.

significativas ($p < 0.05$) en la covariable (UFC/100 mL iniciales) a los tiempos 1, 7, 10 y 20 min, menor nivel de significancia ($\alpha \approx 0.1$) se observa en los tiempos 3 y 5 min, mientras que a los 15 min no se encontraron significancias. Estas diferencias se observan claramente en la Tabla 2, en donde los datos de UFC/100 mL iniciales son todos distintos, lo que justifica la cantidad inicial de bacterias como covariable en el ANOVA. La razón por la que no hubo diferencias significativas al minuto 15 de reacción, se debe a que el coeficiente de variación (CV) en las unidades UFC/100 mL a este tiempo ($CV=0.80$), es menor que el CV al minuto 20 de iniciada la reacción ($CV=1.98$), en donde se encontró significancia, aún y cuando las unidades UFC/100 mL mínima y máxima fueron 0 y 100, respectivamente, lo cual se debe a que en tres columnas de UFC para *E. coli* y en tres para CT, su recuento fue cero.

El factor bacteria fue significativo ($p < 0.05$) en los tiempos 1, 3, 7 y 10 min de reacción (Tabla 3), menos significativo ($p \approx 0.1$) lo fue al minuto 5, y no significativo a los 15 y 20 min. La significancia del factor bacteria en los primeros tiempos de reacción se debe a que se inactivan, en algunos casos, más de la mitad de las UFC/100 mL encontradas en el tiempo

inmediato anterior (Tabla 2), asimismo es importante tener en cuenta el tamaño de la bacteria *E. coli* ($0.5 \times 2 \mu\text{m}$) y que la luz UV incide sobre la mayoría de éstas, causando, por lo tanto, una etapa de inducción en los primeros tiempos de reacción, como ya se señaló anteriormente. Al minuto 15 y 20, no se encontró significancia debido al escaso número de bacterias presentes por desactivar, menos de 400 UFC/100 mL, comparado con los primeros tiempos de reacción, lo que confirma nuestro análisis en (3.2) y explica la inactivación de bacterias en tiempos cortos de reacción por ambos PAOs.

El PAO fue también significativo para el ANOVA en las mediciones repetidas (Tabla 3), en donde se cumple que $p < 0.05$ a los tiempos 7, 10 y 20 min de reacción. La longitud de onda óptima de luz UV para activar el TiO₂ es de 384 nm, que es un dominio UV-A, sin embargo, Bennabou y col., (2007), reportan mayores eficiencias de inactivación de *E. coli* en el dominio UV-C que el obtenido para UV-A, de acuerdo a la relación de eficiencia siguiente: UV-C > UV-C/TiO₂ > UV-A/TiO₂, con lo cual coinciden los resultados obtenidos en el presente trabajo, toda vez que la eficiencia del dominio UV-C fue superior a la obtenida por el sistema UV-C/TiO₂/SiO₂ en la inactivación de bacterias *E. coli* y CT.

En la Tabla 4, se muestra el análisis de varianza general aplicado al diseño factorial 2x2 con covariable y con mediciones repetidas, mostrando una clara diferencia significativa ($p < 0.05$) en donde interviene la covariable (UFC/100 mL iniciales) con el tiempo, generando la interacción Tiempo*UFC/100 mL iniciales. Esta significancia se confirma en la Tabla 3, en donde se observa que la covariable (UFC/100 mL iniciales) fue la que presentó mayor significancia en las mediciones repetidas, comparada con los factores PAO y bacteria. En la Tabla 4, se observa que las interacciones: Tiempo*PAO, Tiempo*Bacteria y la triple interacción: Tiempo*PAO*Bacteria, no presentan diferencias significativas. Las no significancias del PAO y bacteria en el ANOVA general (Tabla 4), se deben a que tanto la bacteria *E. coli* como CT, pueden inactivarse totalmente, ya sea por fotólisis o por fotocatalisis y que los diferentes tiempos de inactivación total se atribuyen a la concentración inicial de bacterias.

En la Tabla 5a, se muestra el análisis de la comparación de las constantes cinéticas de inactivación por PAO, para los experimentos iniciales llevados a cabo por fotólisis (k_{FT}) y por fotocatalisis (k_{FC}), y la Tabla 5b, muestra el mismo análisis para la repetición de esos experimentos.

Tabla 3. Análisis de varianza (ANOVA) de las mediciones repetidas de *Escherichia coli* y Coliformes Totales a diferentes tiempos de reacción.

Tiempo (min)	1		3		5		7	
Fuente	F ^a	p ^b	F ^a	p ^b	F ^a	p ^b	F ^a	p ^b
PAO ^c	3.90	0.1426	0.71	0.4620	3.74	0.1487	26.96	0.0139
Bacteria	96.08	0.0023	97.32	0.0022	6.18	0.0888	24.65	0.0157
UFC/100 mL inicial ^d	11.23	0.0440	5.19	0.1071	7.43	0.0722	26.49	0.0142

Tiempo (min)	10		15		20	
Fuente	F ^a	p ^b	F ^a	p ^b	F ^a	p ^b
PAO ^c	15.29	0.0297	1.20	0.3528	16.47	0.0270
Bacteria	25.61	0.0149	1.20	0.3528	1.83	0.2691
UFC/100 mL inicial ^d	11.51	0.0427	0.07	0.8052	34.95	0.0097

F^a: Estadístico de Fisherp^b: SignificanciaPAO^c: Proceso avanzado de oxidaciónUFC/100 mL inicial^d: Unidades formadoras de colonias iniciales por cada 100 mL (covariable).

Tabla 4. Análisis de varianza (ANOVA) general para el diseño factorial 2 × 2 con covariable y mediciones repetidas.

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

g.l.^a: Grados de libertad.SC^b: Suma de cuadradosCM^c: Cuadrados mediosF^d: Estadístico de Fisherp^e: SignificanciaPAO^f: Proceso avanzado de oxidaciónUFC/100 mL inicial^g: Unidades formadoras de colonias iniciales por cada 100 mL (Covariable).

Los resultados muestran diferencias altamente significativas ($p < 0.0016$) en la inactivación de *E. coli* y CT por fotólisis y por fotocatalisis (Tablas 5a y 5b). Las significancias son consistentes con el ANOVA para el factor PAO (Tabla 3), en los tiempos 7, 10 y 20 min de reacción, también se pueden observar estas diferencias en la cinética de reacción (Figs. 2a, 2b, 3a y 3b), en donde la inactivación total de *E. coli* y CT se logró en menores tiempos de inactivación por fotólisis, originando con ello, menores magnitudes de vida media (τ) y mayores magnitudes de la constante

fotolítica (k_{FT}), con respecto a la constante del proceso fotocatalítico (k_{FC}), lo cual es congruente, también, para la comparación de las constantes de velocidad de reacción promedio (Tabla 5c), en donde, una vez más, se alcanza una diferencia altamente significativa ($p < 0.0001$), demostrando con ello, que es determinante el tipo de proceso avanzado de oxidación utilizado en la inactivación, mejor eficiencia para la fotólisis con respecto a la fotocatalisis,

Tabla 5. Comparación de las constantes cinéticas de inactivación de bacterias coliformes por tipo de proceso, mediante la prueba t-Student. a) Para experimentos iniciales, b) Para repetición de experimentos y c) Para constantes promedio.

	Fotólisis (FT)			Fotocatálisis (FC)			Parámetros con prueba t-Student			
	k_{FT} (min^{-1})	Error	Ob. ^a	k_{FC} (min^{-1})	Error	Ob. ^a	g.l. ^b	$t_{\text{crítica}}$	$t_{\text{calc.}}$	p^c
a)										
<i>E. coli</i>	0.5821	0.05489	5	0.4058	0.02230	7	10	2.23	6.7927	0.00004
CT	0.4904	0.05387	6	0.3535	0.02172	7	11	2.20	5.8318	0.00011
b)										
<i>E. coli</i>	0.2995	0.02076	7	0.2615	0.01519	8	13	2.16	3.9964	0.00152
CT	0.3825	0.03016	7	0.3073	0.02437	8	13	2.16	5.2556	0.00015
c)										
	k'_{FT} (min^{-1})			k'_{FC} (min^{-1})						
<i>E. coli</i>	0.4408	0.03782	6	0.3336	0.01874	7.5	11.5	2.19	6.3475	0.00004
CT	0.4364	0.04201	6.5	0.3304	0.02304	7.5	12.0	2.18	5.7293	0.00009

k_{FT} : Constante de velocidad (fotólisis)

k_{FC} : Constante de velocidad (fotocatálisis)

k'_{FT} : Constante de velocidad promedio (fotólisis)

k'_{FC} : Constante de velocidad promedio (fotocatálisis)

Ob.^a: Observaciones

g.l.^b: Grados de libertad

p^c : Significancia

para este caso de estudio, sin importar el tipo de bacteria (*E. coli* o CT) que se esté inactivando, lo cual explica plenamente la cercana magnitud de las eficiencias comparativas para ambos PAOs; 24.32% y 24.29%, para la inactivación de *E. coli* y CT, respectivamente, avalando, asimismo, el diseño experimental desarrollado y justificando el análisis estadístico realizado a través de las constantes de velocidad de reacción obtenidas.

Conclusiones

El orden inicial (10^4) de bacterias *E. coli* se mantuvo durante la recirculación de EMTB en el reactor UV, en condiciones de ausencia de luz y a través del filtro de 50 micras, así como a través del sistema mixto de filtro y conos, lo que indica que éstos no participan mecánicamente en la retención de bacterias y, por tanto, no influyen en la inactivación de bacterias en tiempos cortos (25-30 min) de reacción.

La magnitud de las constantes de velocidad promedio de inactivación de *E. coli* fueron: k'_{FT}

$=0.4408 \text{ min}^{-1}$ y $k'_{FC}=0.3336 \text{ min}^{-1}$, por fotólisis y fotocatalálisis, respectivamente, y para la inactivación de CT, fueron: $k'_{FT}=0.4364 \text{ min}^{-1}$ y $k'_{FC}=0.3304 \text{ min}^{-1}$, por fotólisis y fotocatalálisis, respectivamente, y su correspondiente vida media (1.57 y 2.0 min) para *E. coli* y (1.59 y 2.1 min) para coliformes totales, confirmando la eficiencia de inactivación en tiempos cortos de *E. coli*, 10 min por fotólisis y 20 min por fotocatalálisis, así como para coliformes totales, 15 min por fotólisis y 20 min por fotocatalálisis.

Se determinó una eficiencia comparativa de inactivación de *E. coli* en EMTB 24.32 % mayor por fotólisis que por fotocatalálisis y para el caso de CT, se obtuvo una eficiencia comparativa 24.29 % mayor por fotólisis que por fotocatalálisis, no obstante que ambos PAOs resultan ser muy efectivos en la inactivación de esas bacterias en tiempos cortos y que ambos satisfacen, también, la normatividad establecida para la calidad del agua (MAGRAMA, 2007), cumpliendo con los parámetros de DBO₅, DQO y Sólidos Suspendedos Totales.

El análisis de varianza mostró significancia ($p<0.05$) para el efecto del Proceso Avanzado de

Oxidación, las bacterias y la covariable (unidades formadoras de colonias iniciales) y el análisis de varianza general para el diseño factorial 2×2 con covariable y mediciones repetidas, mostró significancia para el tiempo y la covariable, confirmando que la concentración inicial de bacterias (covariable del diseño) es un factor que influye en el transcurso del proceso de inactivación.

Con el propósito de reutilizar las aguas depuradas en la PTAR de Salamanca, España, cumpliendo con el Real Decreto RD 1620/2007, puede llevarse a cabo la inactivación de bacterias *E. coli* y CT presentes en EMTB, mediante radiación UV-C en tiempos cortos, como proceso alternativo para sustituir la cloración, a efecto de evitar la generación de compuestos organoclorados y sus riesgos asociados a la salud.

Bajo igualdad de condiciones experimentales, la eficiencia comparativa de inactivación de bacterias coliformes (*E. coli* y CT) presentes en EMTB, demostró ser superior por fotólisis (UV-C) que por fotocatalisis (UV-C/TiO₂/SiO₂), lo cual indica que el proceso fotocatalítico de inactivación de bacterias coliformes debe ser muy atractivo de llevar a cabo en condiciones de alta radiación por fotocatalisis heterogénea solar. Es por ello que se sugiere investigar sobre la conveniencia de inactivar bacterias coliformes fecales y totales presentes en aguas residuales municipales, en aquellas zonas que presentan altos niveles de radiación solar, a través de la fotólisis y de la fotocatalisis solar con TiO₂, conforme al parámetro microbiológico indicador de contaminación establecido para coliformes fecales, según la Norma Oficial Mexicana-NOM-003-ECOL-1997 (SEMARNAT, 1997), con el objeto de prescindir del proceso terciario de cloración.

Agradecimientos

El primer autor agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el otorgamiento de las becas nacional y mixta, a la Coordinación de Cooperación Académica del Instituto Politécnico Nacional (CCA-IPN) y al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico del Agua (CIDTA) de la Universidad de Salamanca, España, por los apoyos en el desarrollo del presente trabajo. El autor correspondiente agradece a la Secretaría de Investigación y Posgrado del Instituto Politécnico Nacional (SIP-IPN), por el apoyo brindado a través de los Proyectos financiados SIP: 20110513, 20130837 y 20140859.

Nomenclatura

ANOVA	Análisis de varianza
ARM	aguas residuales municipales
CIDTA	centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico del Agua
CF	con fotocatalizador (TiO ₂ /SiO ₂)
CL	con lámpara UV
CT	coliformes totales
CV	coeficiente de variación
DASE	depuradora de aguas de Salamanca, España
EDAR	estación depuradora de aguas residuales
EMTB	efluentes municipales tratados biológicamente
FC	fotocatalisis
FT	fotólisis
k_{FT}	constante de reacción fotolítica
k_{FC}	constante de reacción fotocatalítica
λ	longitud de onda
L	litro
mg	miligramos
n	orden de reacción
nm	nanómetros
NOM	Norma Oficial Mexicana
$p < 0.05$	diferencia significativa
PAOs	procesos avanzados de oxidación
PTAR	planta de tratamiento de aguas residuales
R ²	coeficiente de determinación
RD	real decreto
SF	sin fotocatalizador (TiO ₂ /SiO ₂)
SL	sin lámpara UV
τ	vida media
THM	trihalometanos
UBE	fotocatalizador de patente (TiO ₂ /SiO ₂)
UE	Unión Europea
UFC	unidades formadoras de colonias
UV	radiación ultravioleta
VRB	bilis rojo violeta

Referencias

- Abderrahmane, S., Himour, A. y Ponsonnet, L. (2008). Inactivation of *Escherichia coli* and *Pseudomonas aeruginosa* by electrochlorination under bipolar pulsed polarization. *Materials Science Engineering* 28, 901-905.
- Akhavan, O. (2009). Lasting antibacterial activities of Ag-TiO₂/Ag/a-TiO₂ nanocomposite thin film photocatalysts under solar light irradiation. *Journal of Colloid and Interface Science* 336, 117-124.

- Al-Gabr, H.M., Zheng, T. y Yu, X. (2013). Inactivation of *Aspergillus flavus* in drinking water after treatment with UV irradiation followed by chlorination. *Science of the Total Environment* 463-464, 525- 529.
- Alrousan, D. M., Dunlop, P. S., McMurray, T. A. y Byrne, J.A. (2009). Photocatalytic inactivation of *E. coli* in surface water using immobilised nanoparticle TiO₂ films. *Water Research* 43, 47-54.
- Amador-Hernández, J., Velázquez-Manzanares, M., Anaya, G.E. y Enríquez, R. (2011). Seguimiento en tiempo real de la degradación de compuestos orgánicos mediante procesos fotocatalíticos heterogéneos con TiO₂: Revisión. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 10, 471-486.
- Bellardita, M., Addamo, M., Di Paola, A., Marcía, G., Palmisano, L., Cassar, L. y Borsa, M. (2010). Photocatalytic activity of TiO₂/SiO₂ systems. *Journal of Hazardous Materials* 174, 707- 713.
- Benabbou, A. K., Derriche, Z., Felix, C., Lejeune, P. y Guillard, C. (2007). Photocatalytic inactivation of *Escherichia coli* Effect of concentration of TiO₂ and microorganism, nature, and intensity of UV irradiation. *Applied Catalysis B-Environment* 76, 257-263.
- Caballero, L., Whitehead, K. A., Allen, N. S. y Verran, J. (2009). Inactivation of *Escherichia coli* on immobilized TiO₂ using fluorescent light. *Journal Photochemistry and Photobiology A*. 202, 92-98.
- Cachaza, E., Ruiz-Moruno, A.J., Ruiz-Delgado, R. y Honorato-Guerra, S. (2005). Un sistema revolucionario para la desinfección de agua evita los riesgos derivados de la utilización indiscriminada de cloro y otros biocidas. *Revista Técnica de Distribución, Mantenimiento y Limpiezas* 54, 46- 52.
- Carriazo, J.G., Ensuncho-Muñoz, A. y Almanza, O. (2014). Electron Paramagnetic Resonance (EPR) investigation of TiO₂-delaminated clays. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 13, 473-481.
- Chevremont, A.C., Farnet, A.M., Coulomb, B. y Boudenne, J.L. (2012). Effect of coupled UV-A and UV-C LEDs on both microbiological and chemical pollution of urban wastewaters. *Science of the Total Environment* 426, 304- 310.
- Cho, M., Chung, H., Choi, W. y Yoon, J. (2004). Linear correlation between inactivation of *E. coli* and OH radical concentration in TiO₂ photocatalytic disinfection. *Water Research* 38, 1069-1077.
- Chowdhury, S., Rodríguez, M. J. y Sadiq, R. (2011). Disinfection byproducts in Canadian provinces: Associated risks and medical expenses. *Journal of Hazardous Materials* 187, 574-584.
- CONAGUA (2012). Situación del subsector agua potable, alcantarillado y saneamiento [en línea]. <http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Publicaciones/Publicaciones/SGAPDS-40-12.pdf>
- De Felipe-García, F. (2008). Instalación de fotocatalizador para desinfectar el agua de la torre de refrigeración en la clínica La Luz de Madrid. *Revista Montajes e Instalaciones (Octubre)*, 78- 82.
- Freuze, I., Brosillon, S., Laplanche, A., Tozza, D. y Cavard, J. (2005). Effect of chlorination on the formation of odorous disinfection by-products. *Water Research* 39, 2636-2642.
- Gianzo, E. (2005). Nueva tecnología para la desinfección amigable del agua: la fotocatalisis. *Revista Piscinas XXI* 190, 88- 92.
- Gianzo, E., Díez-Mateos, A. y García-Prieto, J.C. (2005). La fotocatalisis como tecnología para la desinfección de aguas sin aditivos químicos. Ensayos del reactor fotocatalítico UBE en la inactivación de microorganismos. *Revista Tecnología del Agua* 261, 81- 85.
- Hu, Q., Zhang, C., Wang, Z., Chen, Y., Mao, K., Zhang, X., Xiong, Y. y Zhu, M. (2008). Photodegradation of methyl tert-butyl ether (MTBE) by UV/H₂O₂ and UV/TiO₂. *Journal of Hazardous Materials* 154, 795-803.
- Ishikawa, T., Yamaoka, H., Harada, Y., Fujii, T. y Nagasawa, T. (2002). A General process for *in situ* formation of functional Surface layers on ceramics. *Nature* 416, 64- 67.
- Jeong, J., Sekiguchi, K. y Sakamoto, K. (2004). Degradation of gaseous toluene using short-wavelength UV irradiation with TiO₂ catalyst:

- comparison of three UV sources. *Chemosphere* 57, 663-671.
- Kanan, A. y Karanfil, T. (2011). Formation and disinfection by-products in indoor swimming pool water: The contribution from filling water natural organic matter and swimmer body fluids. *Water Research* 45, 926-932.
- Kim, J. Y., Lee, C., Cho, M. y Yoon, J. (2008). Enhanced inactivation of *E. coli* and MS-2 phage by silver ions combined with UV-A and visible light irradiation. *Water Research* 42, 356-362.
- Klankaw, P., Chawengkijwanich, C., Grisdanurak, N. y Chiarakorn, S. (2012). The hybrid photocatalyst of TiO₂/SiO₂ thin film prepared from rice husk silica. *Superlattices and Microstructures* 51, 343- 352.
- Kuhn, H. y Försterling, H.D. (2000). Treatment of Experimental Data: Rate Constants. *Principles of Physical Chemistry*, (John Wiley & Sons Ltd, ed), Pp. 677- 682. West Sussex, England.
- Lee, H., Zhou, B., Liang, W., Feng, H. y Martin, S. E. (2009). Inactivation of *Escherichia coli* cells with sonication, manosonication, thermosonication, and manothermosonication: Microbial responses and kinetics modeling. *Journal of Food Engineering* 93, 354-364.
- Liang, J., Yuann, J. P., Cheng, C., Jian, H., Lin, C. y Chen, L. (2013). Blue light induced free radicals from riboflavin on *E. coli* damage. *Journal Photochemistry and Photobiology B* 119, 60-64.
- Lin, Ch. H., Yu, R. F., Cheng, W. P. y Liu, Ch. R. (2012). Monitoring and control of UV and UV-TiO₂ disinfections for municipal wastewater reclamation using artificial neural networks. *Journal of Hazardous Materials* 209-210, 348- 354.
- Luna-Sánchez, R.A., Zermeño-Resendiz, B.B., Moctezuma, E., Contreras-Bermúdez, R.E., Leyva, E. y López-Barragán, M.A. (2013). Fotodegradación de omeprazol en solución acuosa utilizando TiO₂ como catalizador. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 12, 85-95.
- MAGRAMA (2007). Real Decreto RD 1620/2007. Por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. Boletín Oficial del Estado. 8 de Diciembre de 2007.
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J. y Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today* 147, 1-59.
- Marina-Sánchez, D. (2009). Desinfección de aguas de todo tipo de industrias. Eficacia absoluta con el fotocatalizador UBE. *Revista Alimentación, equipos y tecnología* 244, 44- 46.
- Marugán, J., van Grieken, R., Sordo, C. y Cruz, C. (2008). Kinetics of the photocatalytic disinfection of *Escherichia coli* suspensions. *Applied Catalysis B- Environment* 82, 27-36.
- Marugán, J., van Grieken, R., Pablos, C. y Sordo, C. (2010). Analogies and differences between photocatalytic oxidation of chemicals and photocatalytic inactivation of microorganisms. *Water Research* 44, 789-796.
- McCullagh, C., Robertson, J.M.C., Bahnemann, D.W. y Robertson, P.K. (2007). The application of TiO₂ photocatalysis for disinfection of water contaminated with pathogenic microorganisms: a review. *Research on Chemical Intermediates* 33, 359-375.
- Navalon, S., Alvaro, M., Garcia, H., Escrig, D. y Costa, V. (2009). Photocatalytic water disinfection of *Cryptosporidium parvum* and *Giardia lamblia* using a fibrous ceramic TiO₂ photocatalyst. *Water Science and Technology* 59, 639- 645.
- Ninomiya, K., Arakawa, M., Ogino, C. y Shimizu, N. (2013). Inactivation of *Escherichia coli* by sonoelectrocatalytic disinfection using TiO₂ as electrode. *Ultrasonics Sonochemistry* 20, 762-767.
- Pablos, C., Marugán, J., van Grieken, R. y Serrano, E. (2013). Emerging micropollutant oxidation during disinfection processes using UV-C, UV-C/H₂O₂, UV-A/TiO₂ and UV-A/TiO₂/H₂O₂. *Water Research* 47, 1237-1245.

- Paleologou, A., Marakas, H., Xekoukoulotakis, N.P., Moya, A., Vergara, Y., Kalogerakis, N., Gikas, P. y Mantzavinos, D. (2007). Disinfection of water and wastewater by TiO₂ photocatalysis, sonolysis and UV-C irradiation. *Catalysis Today* 129, 136-142.
- Raffellini, S., Schenk, M., Guerrero, S. y Alzamora, S.M. (2011). Kinetics of *Escherichia coli* inactivation employing hydrogen peroxide at varying temperatures, pH and concentrations. *Food Control* 22, 920-932.
- Richardson, S. D. (2003). Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 22, 666-684.
- Rincón, A. G. y Pulgarín, C. (2004). Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H₂O₂ on *E. coli* K12 photocatalytic inactivation by TiO₂. Implications in solar water disinfection. *Applied Catalysis B-Environment* 51, 283-302.
- Rincón, A. G. y Pulgarín, C. (2005). Use of coaxial photocatalytic reactor (CAPHORE) in the TiO₂ photo-assisted treatment of mixed *E. coli* and *Bacillus* sp. and bacterial community present in wastewater. *Catalysis Today* 101, 331-344.
- Rivas, J., Gimeno, O., Borralho, T. y Sagasti, J. (2011). UV-C and UV-C/peroxide elimination of selected pharmaceuticals in secondary effluents. *Desalination* 279, 115-120.
- SAS (SAS 9.1.3 2002-2005). Cary, NC: SAS Institute Inc.
- SEMARNAT (1996). NOM-001-ECOL-1996. Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Publicado en el Diario Oficial de la Federación, 6 de Enero de 1997.
- SEMARNAT (1997). Norma Oficial Mexicana NOM-003-SEMARNAT-1997. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen con servicios al público. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Diario Oficial de la Federación. 14 de Agosto de 1998.
- Seven, O., Dindar, B., Aydemir, S., Metin, D., Ozinel, M.A. y Icli, S. (2004). Solar photocatalytic disinfection of a group of bacteria and fungi aqueous suspensions with TiO₂, ZnO and Sahara desert dust. *Journal Photochemistry and Photobiology A* 165, 103-107.
- Soto-Borbón, M.A., Sánchez-Corrales, V.M. y Trujillo-Camacho, M.E. (2014). Caracterización de películas serigráficas de TiO₂/Alginato. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 13, 227-236.
- UBE Photocatalyst Systems (2002). Fotocatalizador UBE. <http://www.fotocatalizador.com/>
- Van Grieken, R., Marugán, J., Sordo, C. y Pablos, C. (2009). Comparison of the photocatalytic disinfection of *E. coli* suspensions in slurry wall and fixed-bed reactors. *Catalysis Today* 144, 48-54.
- Veréb, G., Manczinger, L., Bozcó, A., Sienkiewicz, A., Forró, L., Mogyorósi, K., Hernádi, K. y Dombi, A. (2013). Comparison of the photocatalytic efficiencies of bare and doped rutile and anatase TiO₂ photocatalysts under visible light for phenol degradation and *E. coli* inactivation. *Applied Catalysis B-Environment* 129, 566-574.
- Vergara-Sánchez, J., Pérez-Orozco, J.P., Suárez-Parra, R. y Hernández-Pérez, I. (2012). Degradation of reactive red 120 azo dye in aqueous solutions using homogeneous/heterogeneous iron systems. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 11, 121-131.
- Wang, C., Wu, Y. y Li, G. (2008). Inactivation of *Escherichia coli* with plasma generated by bipolar pulsed discharged in a three-phase discharge plasma reactor. *Journal Electrostatics* 66, 71-78.
- Wong, C. y Chu, W. (2003). The direct photolysis and photocatalytic degradation of alachlor at different TiO₂ and UV sources. *Chemosphere* 50, 981-987.
- Zhao, J. y Yang, X. (2003). Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review. *Building and Environment* 38, 645-654.