



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**Desinfección de efluente de tratamiento secundario
por fotocatalisis heterogénea utilizando TiO_2
inmovilizado sobre anillos Raschig de borosilicato
para la eliminación de *coliformes fecales***

Tesis presentada por:

I.Q. Alma Yunuen Raya Tapia

**a la División de Estudios de Posgrado de la
Facultad de Ingeniería Química
como requisito parcial para obtener el Grado de**

**MAESTRA EN CIENCIAS
EN
INGENIERÍA QUÍMICA**

**Director de Tesis: Dr. Rafael Huirache Acuña
Co-Director de Tesis: Dr. Francisco Ung Medina**

Morelia, Michoacán de Ocampo, Agosto de 2021.

“El mundo es un lugar peligroso, no a causa de los que hacen el mal sino por aquellos que no hacen nada para evitarlo”.

Albert Einstein
(1879-1955)

Dedicatoria

A mí, por mi paciencia.

Agradecimientos

Gracias a dios por permitirme vivir y disfrutar cada día, por permitirme tener y disfrutar a mi familia, gracias a mi familia por apoyarme y motivarme en cada decisión, proyecto o meta que me propongo porque son los principales promotores de mis sueños. El amor recibido, la dedicación y la paciencia con la que cada día mis padres se preocupaban por mi avance y desarrollo de esta tesis fue verdaderamente único y es mi inspiración de cada día.

Gracias a mis compañeros de generación en el programa de maestría Luis, Javier, Lía, Lulú, Alexis y Martín por hacer tan amenas nuestras clases y convivencias, por recibir su ayuda o apoyo en cualquier situación siempre los llevare en mi corazón, espero que les valla bien y les deseo lo mejor en cualquier camino por el cual decidan ir.

Gracias a mi director de tesis el Dr. Rafael Huirache Acuña por su total apoyo y disposición en todo momento desde que lo conocí en el verano delfín y a mi co-director de tesis el Dr. Francisco Ung Medina por darme su asesoría y comentarios oportunos, así como la oportunidad de realizar los experimentos en el laboratorio de GEA Ambiental ya que sin ello probablemente hubiera sido más difícil y tardado la terminación de este trabajo.

A mis sinodales, Dra. Carmen, Dr. Rafael Maya, Dr. Apolinar, por estar presente y dar sus aportaciones, consejos, sugerencias y comentarios de este trabajo que me permitieron mejorarlo en cada avance semestral.

Gracias al Dr. Guillermo César Mondragón de CIDESI por ayudarme en el proceso PVD y caracterizaciones que permitieron la realización de este trabajo, además de su amabilidad en responder siempre mis dudas respecto a este proceso.

Gracias al Dr. Eric Mauricio Rivera Muñoz y la Dra. Beatriz Millán Malo de CFATA que nos apoyaron con análisis de XDR, así como a la Dra. Sayra Lissette Orozco Cerros de la ENES-UNAM y al Dr. Michel Alejandro Rivero Corona del IMM-UNAM.

Gracias a Mary por siempre estar disponible para cualquier duda o apoyo en el posgrado.

Gracias a la vida por este nuevo triunfo, gracias a todas las personas que me apoyaron y creyeron en la realización de esta tesis.

Contenido

Agradecimientos	2
Contenido	3
Lista de tablas	6
Lista de Figuras	8
Resumen	11
Abstract	12
I. Capítulo I. Introducción	13
I.1. Antecedentes.....	15
I.2. Justificación.....	18
I.3. Planteamiento del Problema	20
I.4. Hipótesis.....	20
I.5. Objetivos	21
I.5.1. Objetivo General.....	21
I.5.2. Objetivos Particulares	21
II. Capítulo II. Marco Teórico	22
II.1. Agua residual	22
II.1.1. Definición y recolección.....	22
II.1.2. Reúso de aguas residuales	23
II.2. Tratamiento de aguas residuales.....	27
II.3. Contaminantes biológicos del agua.....	27
II.4. Bacterias indicadoras	28
II.4.1. Clasificación y funciones.....	28
II.4.2. <i>Coliformes fecales</i>	29
II.4.3. <i>Escherichia Coli</i>	29
II.5. Desinfección	30
II.6. Métodos de desinfección.....	31
II.6.1. Métodos físicos	31
II.6.2. Métodos químicos	32
II.7. Normativa Mexicana	35
II.8. Panorama de la calidad del agua en México	36
II.9. Procesos avanzados de oxidación.....	41

II.9.1. Fotocatálisis heterogénea	43
II.10. Dióxido de Titanio (TiO ₂).....	44
II.10.1. Fases naturales del TiO ₂	44
II.10.2. TiO ₂ inmovilizado	46
II.11. Proceso de Depositación Física de Vapor (PVD).....	47
II.11.1. Descripción General de la PVD	47
II.11.2. PVD por descarga de arco	48
II.11.3. Películas PVD TiO ₂	50
II.12. Fotocatálisis heterogénea con TiO ₂	51
II.13. Mecanismo de desinfección por fotocatalisis heterogénea con TiO ₂ .	52
II.14. Técnicas de caracterización.	54
II.14.1. Microscopía electrónica de barrido y análisis de energía dispersiva de rayos X.....	54
II.14.2. Difracción de rayos X.....	56
II.14.3. Reflectancia difusa	58
II.15. Contaminantes orgánicos persistentes.....	59
III. Metodología	61
III.1. Materiales y métodos	61
III.1.1. Síntesis	61
III.1.2. Estudio de la actividad catalítica del TiO ₂ inmovilizado por PVD sobre anillos Raschig en la degradación de Rodamina B (RhB).....	70
III.1.3. Caracterización del TiO ₂ inmovilizado en anillos raschig	71
III.1.4. Desinfección por fotocatalisis heterogénea	71
III.2. Diagrama de flujo.....	75
IV. Resultados y discusión	76
IV.1. Caracterización de recubrimientos.....	76
IV.1.1. Análisis de difracción de rayos X (DRX).....	77
IV.1.2. Análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM)	84
IV.1.3. Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS)	85
IV.1.4. Mapeo EDS	88
IV.1.5. Espectros EDS del recubrimiento con flujos de 300 Ar /100 O ₂ ...	90
IV.1.6. Espectroscopía UV vis por Reflectancia Difusa.....	94

IV.1.7. Espectro de absorción.....	96
IV.2. Pruebas de degradación de rodamina B.....	97
IV.2.1. Curva de calibración	97
IV.2.2. Degradación de Rodamina B	98
V. Conclusiones.....	102
VI. Recomendaciones y proyectos futuros	103
VII. Referencias	105
VIII. Anexos.....	113
VIII.1. Masa de recubrimientos	113
VIII.2. Tratamiento para inserción/depositación de plata por fotorreducción UVC	114
VIII.2.1. Metodología	114
VIII.2.2. Análisis de difracción de rayos X (XDR).....	114
VIII.2.3. Resultados	115
VIII.2.4. Determinación de las constantes cinéticas de reacción.....	116
VIII.3. Pruebas de desinfección de efluente de tratamiento secundario...	118
VIII.4. Pruebas de desinfección de agua sintética.....	120
VIII.5. Metodología para pruebas microbiológicas	123

Lista de tablas

<i>Tabla II.1. Razón, beneficios y futuro de la regeneración y el reúso del agua.</i>	24
<i>Tabla II.2. Razón, beneficios y futuro de la regeneración y el reúso del agua.</i>	25
<i>Tabla II.3. Categorías del reúso del agua y sus aplicaciones típicas.</i>	26
<i>Tabla II.4. Límites máximos permisibles de la NOM-001-SEMARNAT-1996</i>	35
<i>Tabla II.5. Límites máximos permisibles de la NOM-003-SEMARNAT-1997</i>	36
<i>Tabla II.6. Sitios de la Red Nacional de Monitoreo, 2019</i>	36
<i>Tabla II.7 Resultados 2019 con calificación de excelente</i>	37
<i>Tabla II.8 Descargas de aguas residuales municipales y no municipales, 2017-2020</i>	40
<i>Tabla II.9. Niveles de procesamiento de aguas residuales en México (CONAGUA, Estadísticas del agua en México 2017, 2017)</i>	41
<i>Tabla II.10. Procesos avanzados de oxidación</i>	42
<i>Tabla II.11. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes.</i>	43
<i>Tabla II.12. Datos cristalográficos y algunas propiedades físicas de diferentes polimorfos de TiO₂ (Cassaignon, Colbeau-Justin, & Durupthy, 2013).</i>	45
<i>Tabla III.1 Condiciones de operación en las etapas 1 a 10 en el proceso de recubrimiento por PVD</i>	65
<i>Tabla III.2 Condiciones de operación en las etapas 11 a 23 en el proceso de recubrimiento por PVD</i>	66
<i>Tabla III.3. Dimensiones de los anillos raschig y flujos de oxígeno y argón para cada juego de anillos durante el proceso de PVD</i>	67
<i>Tabla III.4 Condiciones de operación en las etapas 24 a 37 en el proceso de recubrimiento por PVD en este caso el flujo de argón es de 400 sccm y de oxígeno 100 sccm</i>	68
<i>Tabla III.5. Material y reactivos para recubrimiento por PVD</i>	69
<i>Tabla III.6. Material, equipo y reactivos para pruebas microbiológicas</i>	73
<i>Tabla IV.1 Planos cristalinos correspondientes a Titanio en fase alfa y beta</i>	80
<i>Tabla IV.2 Espesores de recubrimientos por PVD</i>	84
<i>Tabla IV.3 Espectros EDS con sus respectivos porcentajes de peso y atómico, recubrimientos 300Ar/100 O₂</i>	93
<i>Tabla IV.4 Valores de E_g para cada recubrimiento</i>	96
<i>Tabla VIII.1 Parámetros cinéticos para la reacción de degradación</i>	116
<i>Tabla VIII.2 Datos cinéticos de la reacción fotocatalítica en la degradación de rodamina B</i>	118
<i>Tabla VIII.3 Concentración de coliformes fecales (NMP/100ml) en agua de efluente secundario de planta GEA Ambiental</i>	119
<i>Tabla VIII.4 Relación de reducción logarítmica con porcentaje de reducción</i>	119
<i>Tabla VIII.5 concentración de coliformes fecales expresada en unidades logarítmicas</i>	120

Tabla VIII.6 Concentración de coliformes fecales (NMP/100ml) en agua sintética 121

Tabla VIII.7 Concentración de coliformes fecales expresado en unidades logarítmicas en agua sintética 121

Tabla VIII.8. Valores de NMP por cada 100 mL de muestra y 95 % de límite de confianza (para diversas combinaciones de resultados positivos cuando se utilizan tres alícuotas de muestra de 10 mL, tres de 1 mL y tres de 0.1 mL). 125

Lista de Figuras

<i>Figura II.1 Fases del ciclo urbano del agua (Ceja de la Cruz, 2019)</i>	22
<i>Figura II.2 Distribución porcentual de los sitios de monitoreo de calidad del agua superficial, según categoría de CF, 2019</i>	38
<i>Figura II.3 Mapa de Calidad del agua según indicador CF, 2019</i>	38
<i>Figura II.4. Diagrama esquemático que muestra la fotocatalisis en una superficie de semiconductores de banda ancha (ejemplo de TiO_2) (Barakat & Kumar, 2016)</i>	44
<i>Figura II.5. Estructura cristalográfica del TiO_2. En sus fases a) rutilo, b) anatasa y c) brookita</i>	46
<i>Figura II.6. Métodos utilizados para inmovilizar TiO_2</i>	47
<i>Figura II.7. Esquema del proceso de fusión de un "spot" en el blanco del arco catódico, y la producción de microgotas, iones metálicos y átomos neutros (Martínez de Olcoz Sainz, 2014)</i>	49
<i>Figura II.8. Diagrama de fases (Löbl, Huppertz, & Mergel, 1994)</i>	50
<i>Figura II.9. (a) células bacterianas intactas; (b) interacción entre las nanopartículas de catalizador y la superficie bacteriana; (c) y (d) cambios morfológicos y deformación de células de <i>E. coli</i>, <i>K. pneumoniae</i> y <i>S. aureus</i> después del tratamiento fotocatalítico solar con Titania dopada con metal; (E) la fuga de componentes intracelulares - <i>K. pneumoniae</i> restos de cápsulas de polisacárido combinados con el material liberado de la célula después de la fotocatalisis solar con Co-dopado TiO_2; (f) lesiones en la estructura del ADN</i>	54
<i>Figura II.10 Transiciones electrónicas que dan lugar a la emisión de rayos X detectados por el EDX. (Avadhanulu & Mulajkar, 2010)</i>	55
<i>Figura II.11. Difracción de rayos X a través de un sólido cristalino (Albella, Cintas, Miranda, & Serratosa, 1993)</i>	56
<i>Figura II.12 Esquema del funcionamiento de la XRD en (a) Bragg-Brentano y (b) incidencia rasante (Corona, Aguilar, & Quintana, 2000) (Jazi, 2012)</i>	58
<i>Figura II.13. Estructura química de RhB</i>	60
<i>Figura III.1 Baño ultrasónico Elmasonic X-tra</i>	61
<i>Figura III.2 a) Pieza metálica tubular, b) cilindro de acero inoxidable y c) anillo raschig de borosilicato</i>	62
<i>Figura III.3 Montaje de los anillos raschig sobre el soporte giratorio</i>	62
<i>Figura III.4 a) Elevador y b) Soporte giratorio dentro de la Cámara de depósito</i>	63
<i>Figura III.5 Equipo PVD marca DOMINO Mini de OERLIKON</i>	63
<i>Figura III.6 Diagrama funcional de la cámara de recubrimiento PVD</i>	67
<i>Figura III.7 Horno de caja Lindberg Blue M marca Thermo Scientific</i>	69
<i>Figura III.8 Espectrofotómetro BK-UV1800 BIOBASE</i>	70
<i>Figura III.9 Centrífuga CENTRIFICIENT IV marca CRM Globe</i>	72

<i>Figura III.10</i>	<i>Proceso de obtención de solución madre microbiana.....</i>	<i>72</i>
<i>Figura III.11</i>	<i>Reactor con tapa superior donde se sujetarán los hilos de nylon con los anillos raschig, tubo de cuarzo y lámpara UV TecnoLite F20T8BLB.....</i>	<i>74</i>
<i>Figura III.12.</i>	<i>Diagrama de flujo lógico del proyecto de Desinfección de efluente de tratamiento secundario por fotocatalisis heterogénea utilizando TiO₂ inmovilizado sobre anillos Raschig de borosilicato para la eliminación de coliformes fecales.....</i>	<i>75</i>
<i>Figura IV.1</i>	<i>Recubrimientos PVD en atmósfera de 440 sccm de Ar y 60 sccm de O₂.....</i>	<i>76</i>
<i>Figura IV.2</i>	<i>Recubrimientos PVD en atmósfera de 400 sccm de Ar y 100 sccm de O₂.....</i>	<i>77</i>
<i>Figura IV.3</i>	<i>Recubrimientos PVD en atmósfera de 300 sccm de Ar y 100 sccm de O₂.....</i>	<i>77</i>
<i>Figura IV.4</i>	<i>Difractogramas de los recubrimientos por PVD con diferentes flujos de argón y oxígeno.....</i>	<i>78</i>
<i>Figura IV.5</i>	<i>Difractograma de sustrato de Silicio (Si).....</i>	<i>79</i>
<i>Figura IV.6</i>	<i>En la parte superior son los picos de difracción del recubrimiento con un flujo de argón de 400 sccm y 100 sccm de oxígeno, en la gráfica inferior son los picos correspondientes a Titanio puro fase α y β.....</i>	<i>80</i>
<i>Figura IV.7</i>	<i>Difractograma de tubos de 400-100 después del tratamiento térmico.....</i>	<i>81</i>
<i>Figura IV.8</i>	<i>Difractogramas de los recubrimientos por PVD con diferentes flujos de argón/oxígeno + Tratamiento térmico a 500°C por 2h.....</i>	<i>82</i>
<i>Figura IV.9</i>	<i>Difractograma de los recubrimientos PVD + tratamiento térmico con los picos característicos de Ti α y TiO₂ en fase rutilo.....</i>	<i>83</i>
<i>Figura IV.10</i>	<i>Micrografías de la sección transversal del recubrimiento PVD con flujo de argón y oxígeno 300/100.....</i>	<i>84</i>
<i>Figura IV.11</i>	<i>Micrografía de la sección transversal del recubrimiento PVD con flujo de argón y oxígeno 400/100.....</i>	<i>85</i>
<i>Figura IV.12</i>	<i>Micrografía de la sección transversal del recubrimiento PVD con flujo de argón y oxígeno 440/60.....</i>	<i>85</i>
<i>Figura IV.13</i>	<i>Análisis lineal por EDS donde se muestra la composición química semicuantitativa para recubrimiento con flujos 440 Ar/60 O₂.....</i>	<i>86</i>
<i>Figura IV.14</i>	<i>Análisis lineal por EDS donde se muestra la composición química semicuantitativa para recubrimiento con flujos 400 Ar/100 O₂.....</i>	<i>87</i>
<i>Figura IV.15</i>	<i>Análisis lineal por EDS donde se muestra la composición química semicuantitativa para recubrimiento con flujos 300 Ar/100 O₂.....</i>	<i>87</i>
<i>Figura IV.16</i>	<i>Mapeo por EDS en recubrimiento PVD con 440 Ar/ 60 O₂.....</i>	<i>88</i>
<i>Figura IV.17</i>	<i>Mapeo por EDS en recubrimiento PVD con 400 Ar/ 100 O₂.....</i>	<i>89</i>
<i>Figura IV.18</i>	<i>Mapeo por EDS en recubrimiento PVD con 300 Ar/ 100 O₂.....</i>	<i>89</i>
<i>Figura IV.19</i>	<i>Micrografía con la localización de los espectros 1 a 6.....</i>	<i>90</i>

<i>Figura IV.20 Espectros EDS a)1, b)2 y c)3 del recubrimiento PVD con flujo de 300 Ar/100 O₂.....</i>	91
<i>Figura IV.21 Espectros EDS a)4, b)5 y c)6 del recubrimiento PVD con flujo de 300 Ar/100 O₂.....</i>	92
<i>Figura IV.22 Espectro 7 EDS para todo el campo de visión de la figura IV.16, del recubrimiento PVD con flujo de 300 Ar/100 O₂.....</i>	92
<i>Figura IV.23. Gráfico de F(R) "función de kubelka-Munk" obtenida de la reflectancia difusa UV-Vis frente a la longitud de onda de los diferentes recubrimientos.....</i>	94
<i>Figura IV.24. Diagramas de Tauc que permitieron calcular el E_g mediante la intersección de la tangente con el eje X. A) anillo con flujo de argón-oxígeno sccm 300-100, B) 400-100 y C) 440-60.....</i>	95
<i>Figura IV.25. Espectro de absorbancia del colorante rodamina B</i>	96
<i>Figura IV.26 Curva de calibración de Rodamina B en longitud de onda de máxima absorción 554nm, concentración 20 ppm a 1 ppm</i>	97
<i>Figura IV.27 Curva de calibración de rodamina B en longitud de onda de máxima absorción 554 nm, concentración 1 ppm a 0 ppm.....</i>	98
<i>Figura IV.28 Cambio en la concentración de rodamina B respecto al tiempo en diferentes configuraciones. Recubrimiento PVD (2.5 L a 10 ppm de RhB).....</i>	99
<i>Figura IV.29 Cambio en la concentración de rodamina B respecto al tiempo en diferentes configuraciones. Recubrimiento PVD (2.5 L a 1 ppm de RhB).....</i>	99
<i>Figura IV.30 Cambio en la concentración de rodamina B respecto al tiempo en diferentes configuraciones. Recubrimiento PVD+ tratamiento térmico (2 L a 1 ppm de RhB).....</i>	100
<i>Figura IV.31 Cambio en la concentración de rodamina B respecto al tiempo en diferentes configuraciones. Recubrimiento PVD+ tratamiento térmico (2 L a 0.5 ppm de RhB).....</i>	101
<i>Figura VIII.1 Difractograma del recubrimiento PVD + tratamiento térmico + tratamiento de fotorreducción de Ag en anillo con flujo de argón y oxígeno 300/100, con patrones en intensidad relativa de Ag y Tia</i>	115
<i>Figura VIII.2 Cambio en la concentración de rodamina B respecto al tiempo en diferentes configuraciones. Recubrimiento PVD+ tratamiento térmico+ Ag (2 L a 0.5 ppm de RhB)</i>	116
<i>Figura VIII.3 Representación de Ln (C₀/C) en función del tiempo de reacción para 2 recubrimientos.</i>	117
<i>Figura VIII.4 Gráfica de concentración inicial y final de coliformes fecales en unidades logarítmicas de agua de efluente secundario.....</i>	120
<i>Figura VIII.5 Gráfica de concentración inicial y final de coliformes fecales en unidades logarítmicas de agua sintética</i>	122

Resumen

Desinfección de efluente de tratamiento secundario por fotocátalisis heterogénea utilizando TiO_2 inmovilizado sobre anillos raschig de borosilicato para la eliminación de *coliformes fecales*

Desarrollada por: Ing. Alma Yunuen Raya Tapia, Agosto 2021

Dirigida por: Dr. Rafael Huirache Acuña

Co-dirigida por: Dr. Francisco Ung Medina

Se utilizó un cátodo de titanio, con flujos de argón y oxígeno de alta pureza en la depositación física de vapor sobre los anillos raschig en donde se tuvieron 3 juegos de anillos con 11 anillos cada uno, con los flujos en sccm de 440 Ar/ 60 O_2 , 400 Ar/ 100 O_2 y 300 Ar/ 100 O_2 . Cada juego de anillos se evaluó en la degradación de rodamina B con concentración de 10 ppm y 1 ppm sin embargo no se presentó actividad fotocatalítica. Al realizar los análisis de caracterización de difracción de rayos X (XDR), Microscopía electrónica de barrido (SEM), Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS) y Espectroscopía UV-Vis por reflectancia difusa se observó una capa de titanio puro y una cantidad muy pequeña de oxígeno, por tal motivo se formó una película delgada en la superficie formada de algún óxido TiO_x , probablemente TiO_2 o sino estequiométricamente muy cercano a este. Por tal motivo se aplicó un tratamiento térmico con el fin de obtener una mayor presencia de oxígeno y poder formar TiO_2 en el recubrimiento, sin embargo, los resultados de las caracterizaciones por XDR muestran la presencia de rutilo en la superficie del recubrimiento, se volvió a evaluar su actividad fotocatalítica y de nueva cuenta no mostraron degradación importante de rodamina B en concentración de 1 ppm y 0.5 ppm. Debido a que los recubrimientos no presentaron actividad fotocatalítica en la degradación de rodamina b no fueron aplicados en la desinfección ya que no presentarían eliminación de *coliformes fecales*. Por todo ello se tiene que las condiciones en la depositación física de vapor no fueron las más adecuadas ya que no se generó una matriz cristalina de TiO_2 que tuviera propiedades fotocatalíticas.

Palabras clave: PVD, película delgada, TiO_2 , degradación, inactivación, rodamina B

Abstract

Disinfection of secondary treatment effluent by heterogeneous photocatalysis using TiO_2 immobilized on borosilicate raschig rings for the removal of *fecal coliforms*.

Developed by: Ing. Alma Yunuen Raya Tapia, August 2021.

Directed by: Dr. Rafael Huirache Acuña

Co-directed by: Dr. Francisco Ung Medina

A titanium cathode was used, with high purity argon and oxygen flows in the physical vapor deposition on the raschig rings where 3 sets of rings with 11 rings each were used, with flows in sccm of 440 Ar/ 60 O_2 , 400 Ar/ 100 O_2 and 300 Ar/ 100 O_2 . Each set of rings was evaluated in the degradation of rhodamine B with concentrations of 10 ppm and 1 ppm; however, no photocatalytic activity was observed. When performing the characterization analysis of X-ray diffraction (XDR), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) and UV-Vis Spectroscopy by diffuse reflectance, a layer of pure titanium and a very small amount of oxygen was observed, for this reason a thin film was formed on the surface formed of some TiO_x oxide, probably TiO_2 or stoichiometrically very close to it. For this reason, a thermal treatment was applied to obtain a greater presence of oxygen and to be able to form TiO_2 in the coating, however, the results of the XDR characterizations show the presence of rutile on the surface of the coating, its photocatalytic activity was re-evaluated and again did not show significant degradation of rhodamine B at 1 ppm and 0.5 ppm concentration. Since the coatings did not show photocatalytic activity in the degradation of rhodamine B, they were not applied in disinfection since they would not show elimination of *fecal coliforms*. Therefore, the physical vapor deposition conditions were not the most adequate since a crystalline matrix of TiO_2 with photocatalytic properties was not generated.

I. Capítulo I. Introducción

El incremento exponencial de la población mundial ha traído, como consecuencia, un aumento en la necesidad de disponer de agua para consumo humano, así como para satisfacer las diferentes actividades económicas (agrícolas, domésticas, ganaderas e industriales), ocasionando de igual manera un aumento de las aguas residuales. Por tal motivo, las aguas residuales están cobrando impulso como una fuente alternativa y confiable de agua, ya no se consideran un problema que necesita solución, sino que son parte de la solución ante las dificultades que hoy enfrentan las comunidades. Las aguas residuales también pueden ser una fuente rentable y sostenible de energía, nutrientes y materia orgánica, entre otros subproductos útiles. Sin embargo, se tiene que reconocer la importancia de la recolección, y principalmente del tratamiento y reutilización de las aguas residuales.

Las prácticas de reúso del agua actualmente se realizan de manera global, sin embargo, en Estados Unidos se comenzó a principios de los años 20 del siglo pasado, reutilizándola en la agricultura (Arizona y California). De acuerdo con los resultados obtenidos, en Colorado y Florida se desarrollaron posteriormente sistemas para el reúso urbano. En países del Sudeste Asiático, de América Latina y de África, el riego con aguas residuales se llevó a la práctica durante décadas de manera espontánea y no planificada por parte de los agricultores más pobres de las áreas urbanas y periurbanas (Mara & Carnicross, 1990; Bakker, 2000). En Israel, 67% del agua residual es usada para riego; en India, 25% y en Sudáfrica, 24%. En América Latina, alrededor de 400 m³/s de agua residual cruda es descargada sobre fuentes superficiales y diversas áreas son irrigadas, la mayoría de las veces, con aguas residuales no tratadas (Post, 2006).

En promedio, los países de ingresos altos tratan cerca del 70% de las aguas residuales municipales e industriales que generan. Este promedio cae a un 38% en los países de ingresos medios-altos y a un 28% en los países de ingresos medios-bajos. En los países de ingresos bajos solo el 8% recibe algún tratamiento. Estas estimaciones sustentan la aproximación que se cita comúnmente que, en el mundo, más del 80% de las aguas residuales son vertidas sin tratamiento alguno (WWAP,2012; ONU Agua 2015a).

Desde el 25 de septiembre de 2015, los líderes mundiales adoptaron un conjunto de objetivos globales, Cada objetivo tiene metas específicas que deben alcanzarse en los próximos 15 años. La Meta 6.3 de los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) de la ONU establece: *De aquí a 2030, mejorar la calidad del agua reduciendo la contaminación, eliminando el vertimiento y minimizando la emisión de productos químicos y materiales peligrosos, reduciendo a la mitad el porcentaje de aguas residuales sin tratar y aumentando considerablemente el reciclado y la reutilización sin riesgos a nivel mundial.* Los niveles extremadamente bajos de tratamiento de las aguas residuales muestran la imperiosa necesidad de realizar mejoras tecnológicas y de contar con opciones seguras para la reutilización del agua y así alcanzar la Meta 6.3.

Los procesos de oxidación avanzada (AOP) han sido reconocidos como un grupo emergente de técnicas con alto potencial de oxidación y efecto biocida sobre varios microorganismos en muestras acuosas. La acción beneficiosa de los AOP se basa principalmente en la generación *in situ* de especies transitorias altamente reactivas, como los radicales hidroxilo, que inducen estrés oxidativo a los microorganismos y su inactivación final. Además, su potencial para mineralizar diversos compuestos orgánicos y subproductos de desinfección ha sido altamente reconocido y se suma a su valor general como procesos de desinfección (Malato S. , Fernández-Ibáñez, Maldonado, Blanco, & Gernjak, 2009). La fotocátalisis heterogénea se destaca entre los AOP como una técnica biocida prometedora y efectiva, con dióxido de titanio (TiO_2) siendo el catalizador más común empleado para la purificación de matrices acuosas. Desde 1972, se han reportado muchos estudios fotocatalíticos sobre el catalizador a base de TiO_2 debido a su gran área superficial, estabilidad biológica y química, bajo costo, baja toxicidad y alta actividad fotocatalítica.

I.1. Antecedentes

Se han reportado desarrollos recientes en la degradación fotocatalítica de contaminantes en la fase acuosa por partículas de TiO_2 (Castro-López, Centeno, & Giraldo, 2010); (Miranda-García, y otros, 2011). Sin embargo, hay dos desventajas principales: (1) la disminución en la penetración de la luz UV como resultado de la turbidez de la solución debido a las partículas de TiO_2 y (2) el requisito de una unidad adicional para la separación posterior del catalizador de la solución tratada (Choi & Kim, 2000) (Alhaji, y otros, 2016).

En vista de las deficiencias (como se mencionó en el párrafo anterior), el TiO_2 inmovilizado en el sistema del reactor fotocatalítico puede convertirse en una alternativa más adecuada si algunos inconvenientes asociados con ellos se abordan de forma convincente. Los reactores catalíticos de TiO_2 inmovilizados se han desarrollado mediante el uso de varios métodos para recubrir el catalizador de TiO_2 sobre superficies sólidas, por ejemplo, recubrimiento por inmersión en sol-gel de suspensión (Chen, Wang, & Lou, 2004), recubrimiento por pulverización (Ryu, Kim, & Kim, 2003) (Mansilla, y otros, 2006) (Carpio E, 2005) (Ding, Hu, Lu, Yue, & Greenfield, 2000), la depositación química de vapor (Nolan MG, 2006), los métodos hidrotermales (Liu & Chen, 2007), y el método de depositación electroforética (Karuppuchamy, Nonomura, Yoshida, Sugiura, & Minoura, 2002) (Djošić, Mišković-Stanković, Janačković, Kačarević-Popović, & Petrović, 2006). Todos los métodos antes mencionados permiten el recubrimiento de películas de TiO_2 sobre un sustrato.

Entre los métodos PVD más comunes se encuentran ablación láser (György, y otros, 2005) (Brunella, y otros, 2007), pulverización catódica (en inglés *sputtering*) (Sahm, y otros, 2004) (Heo, Lee, & Boo, 2005) y arco catódico (Zhang F. , y otros, 1998) (Takikawa, Matsui, Sakakibara, Bendavid, & Martin, 1999) (Attenberger, y otros, 2001) (Leng, y otros, 2004). La estructura de las películas de TiO_2 y sus propiedades dependen del método de depositación. En las técnicas PVD las características de los recubrimientos dependen fuertemente de la temperatura del sustrato durante el crecimiento de la película y de la energía de los iones involucrados.

Varios materiales utilizados como soporte de TiO_2 para la degradación de contaminantes en agua contaminada incluyen vidrio, sílice fundida, metales de carbón activado. Cualquier soporte elegido para estudios fotocatalíticos debe poseer las siguientes cualidades: fuerte unión de las partículas de catalizador en su superficie, catalizador estable durante el proceso de inmovilización, mayor área superficial y mayor adsorción para el contaminante de interés (Oda, Ishizaka, Sato, Eitoku, & Katayama, 2010) (Adjimi, y otros, 2014).

Hasta el momento se han utilizado una importante variedad de materiales como sustratos para soportar TiO_2 . Indudablemente los soportes más estudiados se basan en el SiO_2 , tanto en la forma de vidrios de distinta clase como directamente sílice fundida o cuarzo (Pozzo, Baltanás, & Cassano, 1997). La selección de estos materiales radica en su costo y en su transparencia a la luz. Debe destacarse que el vidrio de borosilicato es transparente a la radiación UV cercana, por lo que puede usarse en el trabajo con TiO_2 tanto como soporte como para armar ventanas. Otros materiales que se usaron como soportes incluyen metales (acero inoxidable, aluminio, titanio) (Ha & Anderson, 1996) (Candal, Zeltner, & Anderson, 1999), cerámicos (principalmente azulejos y baldosas para aplicaciones como "superficies autolimpiables" (Watanabe, y otros, 2000) (Nakajima, Fujishima, & Watanabe, 2000), zeolitas (Xu & Langford, 1995) y plásticos (Tennakone, Tilakaratne, & Kottegoda, 1995).

El vidrio (es decir, placas, fibras, tubos y perlas) es el soporte ideal en fotorreactores inmovilizados porque el vidrio de borosilicato es transparente a los rayos UV y permite la transmisión de luz suficiente a la solución a granel y, por lo tanto, no presenta restricciones ópticas en el diseño y operación eficiente del reactor. Existe la estabilidad mecánica del recubrimiento de la capa de TiO_2 en placas de vidrio (Gelover, Mondragón, & Jiménez, 2004). Se ha informado que los radicales hidroxilo (OH^\cdot) forman puentes con el oxígeno del vidrio de soporte en el curso del tratamiento térmico (calcinación), y dichos puentes apoyan la unión del catalizador a la superficie del vidrio (Chan, Porter, Barford, & Chan, 2002). Además, como el número de moléculas de oxígeno adsorbidas en el TiO_2 aumenta la superficie, se forman trampas de electrones, y esto evita la recombinación de pares electrón-hueco que aumenta aún más su actividad fotocatalítica.

Tradicionalmente, la investigación sobre la desinfección del agua se ha centrado en coliformes (total/fecal, *Escherichia Coli*), *Cryptosporidium* sp, quiste de *Giardia*, *Legionella* sp, etc. En consecuencia, las políticas y regulaciones sobre la reutilización de aguas residuales establecen límites solo para algunos de estos microorganismos para los diferentes fines de reutilización final.

AOP solares (UV y UV/H₂O₂, TiO₂/UV, TiO₂/UV/H₂O₂) y reactores solares empleados en estos procesos, utilizados para la inactivación bacteriana y la eliminación de contaminantes orgánicos presentes en los efluentes secundarios de la PTAR, han atraído mucha atención debido a su menor costo operativo (Rizz, Della, Fiorentino, & Li, 2014) (Helali S., y otros, 2014) (Malato S., Fernández-Ibáñez, Maldonado, Blanco, & Gernjak, 2009) (Rodríguez-Chueca, Polo-López, Mosteo, Ormad, & Fernández-Ibáñez, 2014) (García-Fernández, y otros, 2018) (Moreira, y otros, 2018). Sin embargo, su aplicación a gran escala no se ha considerado en muchas regiones debido a limitaciones climáticas. Esta es la razón por la cual, en opinión de los autores, es necesario considerar los AOP y los reactores a escala piloto en condiciones no solares, capaces de tratar grandes volúmenes de aguas residuales municipales a altos caudales, evitando las limitaciones climáticas.

Por lo cual recientemente, se han utilizado procesos de oxidación avanzados (AOP) para el tratamiento terciario, específicamente para la desinfección de aguas residuales (Biglari, y otros, 2016) (Sajjadi, Asgari, Biglari, & Chavoshani, 2016). Los procesos avanzados de oxidación se basan en producir el radical hidroxilo ([•]OH) el cual tiene un alto potencial de oxidación electroquímico y propiedades de ataque no selectivos (Fotiou, Triantis, Kaloudis, & Hiskia, 2015) (Zhang, Wang, & Zhang, 2014). En consecuencia, son altamente efectivos para la degradación de una amplia variedad de contaminantes en el agua y las aguas residuales (Ortega-Gómez, García, Martín, Ibáñez, & Pérez, 2014).

Los investigadores han introducido el proceso fotocátalisis heterogéneo (Barreca, y otros, 2015) (Ndounla & Pulgarin, 2014) (Kalt, y otros, 2014) (Malato, y otros, 2016) con dióxido de titanio (TiO₂) que acelera el proceso y mata las células bajo radiación UV o solar (Gelover, Gómez, Reyes, & Leal, 2006) (Helali S., y otros, 2014) (Li, Zhang, & Chen, 2012). Por lo tanto, el uso de TiO₂ ofrece una ventaja, acelera la muerte de las bacterias y al mismo tiempo destruye la materia orgánica indeseable (Gelover, Gómez, Reyes, & Leal,

2006). Las nanopartículas de TiO_2 (NP) son excitadas por la luz UV-A en el agua, generando $\cdot\text{OH}$ en contacto con oxígeno disuelto (DO). DO es necesario para un proceso de fotocatalisis eficiente. Además, el $\text{O}_2^{\cdot-}$ y HO_2^{\cdot} generado son ROS que pueden matar microorganismos (Krzemińska, Neczaj, & Borowski, 2015) (García-Fernández, Fernández-Calderero, Polo-López, & Fernández-Ibáñez, 2015).

Varios trabajos se han orientado en determinar la actividad fotocatalítica de las películas delgadas de TiO_2 producidas mediante métodos sol-gel basados en isopropóxido de titanio, con un enfoque particular en el potencial de inactivación fotocatalítico de bacterias de la película delgada óptima, obteniendo excelentes resultados de inactivación de *E. coli*. El efecto del dopaje con Cu y Mn fue notable en la actividad fotocatalítica de TiO_2 y el potencial de inactivación de bacterias (Özkal, Mantzavinos, & Meriç, 2017). Eliminación de contaminantes emergentes y contaminación fecal mediante fotocatalisis solar soportada en la EDAR de Beniel (Murcia) (Simón Andreu, y otros, 2015) donde se soportó el TiO_2 por *dip-coating* sobre anillos Raschig de borosilicato y (Kleiman A. J., 2011) que sintetizaron mediante PVD por arco catódico, películas delgadas de dióxido de titanio sobre sustratos de vidrio y de silicio.

I.2. Justificación

El vertido de aguas residuales no tratadas o parcialmente tratadas en el medio ambiente ocasionó que la red nacional de monitoreo de calidad del agua diera a conocer que de los 3751 sitios de monitoreo el 55.4% de los sitios resultaron por debajo de la calidad aceptable en el indicador de *coliformes fecales*.

Se estima que solo el 26% de los servicios urbanos de saneamiento y de gestión de aguas residuales y el 34% de los servicios rurales previenen el contacto de los humanos con excrementos en forma efectiva a lo largo de la cadena de saneamiento y son considerados como una gestión eficiente (Hutton y Varughese, 2016).

Las enfermedades asociadas al saneamiento y aguas residuales siguen siendo comunes en los países donde la cobertura de estos servicios es baja, donde el uso informal de aguas residuales no tratadas para la producción de alimentos es alto y donde la dependencia del agua superficial contaminada para consumo y uso recreativo es habitual.

La contaminación microbiológica del agua para consumo humano ha sido uno de los principales problemas en México. Ya que poco más de la mitad de las aguas residuales fue sometida a tratamiento, lo que supone una fuente de contaminación para los cuerpos receptores que puedan ser ocupados como fuentes de abastecimiento.

Además, el agua residual municipal que es tratada tiene alta posibilidad de estar contaminada por compuestos químicos, principalmente trihalometanos, ácidos haloacéticos y haloacetnitrilos dañinos para la salud, pues pueden causar mutaciones, cáncer y disfunción hormonal, estos compuestos se forman al reaccionar la materia orgánica presente durante la cloración en el proceso terciario, la cual se emplea como técnica de desinfección para cumplir con la normatividad.

El panorama se vislumbra en torno al control de la contaminación microbiológica del agua y apunta hacia tecnologías relativamente fáciles y baratas que permitan proveer de agua segura a la población, además de que sean sencillas de operar.

En las últimas décadas se han estado dedicando importantes esfuerzos al desarrollo de las denominadas Tecnologías Avanzadas de Oxidación. Entre estas técnicas, destaca la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 por ser una tecnología limpia que se realiza en condiciones de operación suaves, presión atmosférica y temperatura ambiente, sin necesidad de añadir ningún compuesto químico oxidante aparte de aire.

Uno de los principales obstáculos para llevar a la práctica la desinfección fotocatalítica del agua es la separación de fotocatalizadores y el diseño de reactores fotocatalíticos, ya que la mayoría de los fotocatalizadores sintetizados están en forma de polvos. Alternativamente, el TiO_2 puede fijarse en un soporte sólido, eliminando la necesidad de adicionar un proceso de separación del catalizador. En este caso, hay que tener en cuenta que el proceso ofrece eficiencias menores debido a la menor área superficial de catalizador expuesta a la luz y a las moléculas a eliminar.

I.3. Planteamiento del Problema

Uno de los procesos clave para el reúso de agua residual es la desinfección, en donde se utilizan tecnologías convencionales como la cloración y la ozonización, sin embargo, en la cloración existe una creciente preocupación sobre la toxicidad de los derivados residuales y en la ozonización su compleja instalación y altos costos de operación. Se han buscado métodos alternativos de desinfección capaces de llevar a cabo la generación de agua segura sin las desventajas de los métodos convencionales.

En este proyecto, se plantea inmovilizar el dióxido de titanio por la técnica de depositación física de vapor en anillos raschig de borosilicato y utilizarlos como empaque en el reactor fotocatalítico, lo cual beneficiaría el área de contacto y de iluminación, se pretende utilizar luz UV, en un proceso en flujo continuo; de esta manera se espera obtener una mejora en la eficiencia de eliminación bacteriana a un menor tiempo de desinfección por fotocatalisis heterogénea.

I.4. Hipótesis

La combinación del proceso de fotocatalisis heterogénea con el uso de películas de TiO_2 sintetizadas por depositación física de vapor sobre anillos raschig y la implementación de dispositivos con una fuente de radiación UV permitirá la eliminación de bacterias: *coliformes fecales* de un efluente de tratamiento secundario.

I.5. Objetivos

I.5.1. Objetivo General

Estudiar la eliminación de *coliformes fecales* de un efluente de tratamiento secundario mediante fotocátalisis heterogénea con películas de TiO_2 sintetizadas por depositación física de vapor sobre anillos raschig.

I.5.2. Objetivos Particulares

- Diseñar experimentalmente la síntesis para realizar recubrimiento de TiO_2 sobre anillos raschig de borosilicato por el método de depositación física de vapor (PVD).
- Analizar las diferentes condiciones superficiales obtenidas utilizando diferentes técnicas analíticas de caracterización tales como microscopia electrónica de barrido (SEM), Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) y difracción de rayos X (DRX).
- Evaluar la actividad fotocatalítica de los recubrimientos de TiO_2 sobre anillos raschig en la degradación de rodamina B.
- Evaluar el porcentaje de eliminación de microorganismos *coliformes fecales* por fotocátalisis heterogénea utilizando TiO_2 inmovilizado sobre anillos raschig de borosilicato con luz UV, en agua sintética y en efluente de tratamiento secundario, por el método del número más probable de colonias en tubos múltiples (NMP).

II. Capítulo II. Marco Teórico

II.1. Agua residual

II.1.1. Definición y recolección

El agua líquida se encuentra naturalmente en ríos, lagos, lagunas, aguas subterráneas (dulce) y mares (salada). Para satisfacer las necesidades asociadas con las actividades humanas, se ha desarrollado infraestructura que permite su canalización, distribución y tratamiento, lo que se conoce como el ciclo urbano del agua. Este ciclo urbano consiste en las siguientes fases (Figura II.1): captación, potabilización, transporte, almacenamiento, distribución, consumo, alcantarillado, tratamiento, reutilización y retorno. (Fondo para la comunicación y la educación ambiental, s.f.)

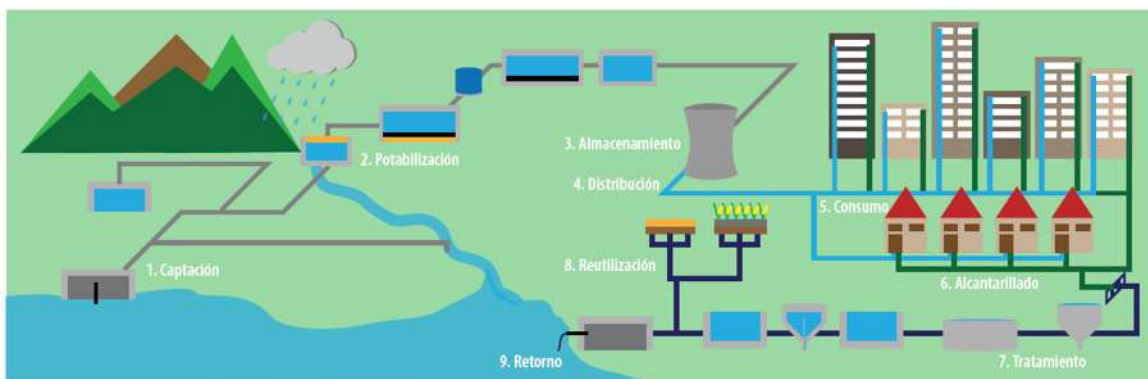


Figura II.1 Fases del ciclo urbano del agua (Ceja de la Cruz, 2019)

El agua residual se recolecta mediante el alcantarillado, se conduce mediante emisores a las plantas de tratamiento y después del tratamiento, se descarga a cuerpos de agua receptores o se reutiliza en diferentes actividades (Metcalf & Eddy, 2014). El punto final de una red de alcantarillado debe ser una planta de tratamiento, cuyo objetivo es eliminar los contaminantes de las aguas residuales para que puedan volver a usarse de forma segura (tratamiento adecuado a los fines) o devolverse al ciclo del agua con mínimos impactos ambientales.

Las aguas residuales, además de patógenos, contienen muchas otras sustancias contaminantes; definir de una forma exacta lo que es un agua residual es complejo, ya que está en función del tipo del uso del agua y también depende del sistema de recolección que se emplea, pudiendo ser:

- Aguas residuales municipales, procedentes de los centros urbanos.
- Aguas residuales domésticas, procedentes de zonas residenciales o similares.
- Aguas residuales industriales, que provienen de complejos industriales u hospitalarios.
- Infiltraciones y aportaciones incontroladas, son aguas que entran de forma directa o indirecta en la red de alcantarillado y no se conoce su composición.
- Aguas pluviales, que son aguas resultantes de las escorrentías superficiales.

El agua residual municipal es aquella que procede del empleo del agua suministrada a la población para las diferentes actividades, y que tiene constituyentes que la hacen inadecuada para ser usada otra vez sin previo tratamiento, representan la fuente más significativa y segura para la recuperación del agua en comparación con las aguas residuales provenientes de la agricultura, aguas pluviales, escorrentías y descargas industriales.

Muchas comunidades se acercan al límite de sus suministros de fácil acceso, por lo que la regeneración del agua y su reúso se está convirtiendo en una opción atractiva para conservar y extender la disponibilidad del abastecimiento del agua.

II.1.2.Reúso de aguas residuales

La EPA define al reúso como la reutilización del agua regenerada de una aplicación en otra (irrigación, recarga de acuíferos, uso industrial, líneas de incendio, entre otras).

La regeneración o recuperación del agua es el tratamiento o procesamiento del agua residual, de tal manera que la calidad obtenida permita que esta sea reutilizable; estas deben ser confiables y deben cumplir con criterios específicos de calidad del agua. En las Tabla II.1 y II.2 se presentan las razones fundamentales para la regeneración y el reúso del agua, sus beneficios y los factores que impulsan su implementación.

Tabla II.1. Razón, beneficios y futuro de la regeneración y el reúso del agua.

Razón fundamental de la regeneración y reúso del agua
<ul style="list-style-type: none">• El agua potable es una fuente limitada.• Reconocer que es posible reciclar el agua y que cada vez se suman más países.• La calidad del agua recuperada es apropiada para muchas actividades no potables, como irrigación, enfriamiento (industrias) y limpieza con lo cual se proveerá una fuente extra de agua, la cual puede resultar efectiva y eficiente.• Para cumplir con el objetivo de la sostenibilidad de los recursos hídricos, es necesario asegurarse de que se utiliza el agua de manera eficiente.• La recuperación y reúso del agua permite la protección del ambiente mediante la reducción del volumen del efluente tratado a ser descargado a diversos cuerpos receptores.
Beneficios potenciales de la regeneración y reúso del agua
<ul style="list-style-type: none">• Conservación de los suministros de agua dulce.• Administración de los nutrientes que pueden conducir al deterioro del ambiente.• Se promueve la protección de ambientes acuáticos sensibles reduciendo las descargas de los efluentes.• Se contienen ventajas económicas reduciendo la necesidad de crear fuentes de agua suplementarias, así como sus estructuras.• Los nutrientes del agua recuperada pueden compensar la necesidad de utilizar suplementos fertilizantes.

Tabla II.2. Razón, beneficios y futuro de la regeneración y el reúso del agua.

Factores que impulsan la futura implementación del agua regenerada y su reúso

- Proximidad: el agua recuperada será fácilmente disponible para el ambiente urbano, sobre todo donde se requieren más fuentes de agua y más costosas.
- Confianza: el agua recuperada proporciona una fuente segura de agua.
- Versatilidad: técnica y económicamente se proporcionará un tratamiento a las aguas residuales de tal modo que estas pueden ser utilizadas para usos no potables o cumplir con los requerimientos para un agua potable.
- Seguridad: el reúso no potable del agua ha sido utilizado desde hace cuatro décadas sin presentar impactos a la salud.
- Demandas de recursos hídricos: aumento de la presión sobre fuentes de agua existente, así como el crecimiento de la población y la creciente demanda en la agricultura.
- Responsabilidad física: reconocimiento de los gestores del agua y de aguas residuales con respecto a los beneficios económicos y ambientales al utilizar agua de reúso.
- Interés público: incrementar el conocimiento del beneficio de utilizar agua de reúso para que este sea bien aceptado.
- Dar un costo preciso del agua: la introducción de cargo por agua de reúso para los consumidores.
- Necesidad y oportunidad: factores motivantes para el desarrollo de proyectos con agua de reúso, así como la implementación de condiciones favorables para recuperar agua y poder reutilizarla.

Las principales categorías de reúso del agua residual tratada se presentan en la Tabla II.3, en orden descendiente de acuerdo con el volumen de consumo. Los tipos de reúso más comunes son el aprovechamiento del agua tratada en actividades agrícolas, industriales, recreativas y recarga de acuíferos.

Tabla II.3. Categorías del reúso del agua y sus aplicaciones típicas.

CATEGORÍA	APLICACIÓN TÍPICA
Agricultura/ irrigación	<ul style="list-style-type: none"> • Riego de cultivos • Viveros comerciales
Riego de jardines	<ul style="list-style-type: none"> • Parques • Escuelas • Campos de golf • Cementerios • Camellones • Residencial
Industrial: Reciclado y reúso	<ul style="list-style-type: none"> • Agua de enfriamiento • Alimentación de calderas • Agua para procesos • Construcción pesada
Recarga de acuíferos	<ul style="list-style-type: none"> • Aumento del nivel del agua • Control para evitar la intrusión salina • Control de agotamiento del acuífero
Recreacional/ usos ambientales	<ul style="list-style-type: none"> • Lagos y lagunas • Mejora de los pantanos • Aumento de los caudales • Pesca • Nieve artificial
Uso urbano no potable	<ul style="list-style-type: none"> • Protección contra el fuego • Aire acondicionado • Agua para inodoro
Reúso potable	<ul style="list-style-type: none"> • Mezcla en el agua de abastecimiento en los reservorios • Mezcla en el subsuelo • Directa a la tubería de suministro de agua

Adicionalmente, a lo descrito en la tabla II.2 es el reúso del agua como una adaptación de las urbes a la resiliencia por el cambio climático del planeta;

específicamente en México, donde dependemos del recurso hídrico por las cantidades pluviales que lleguen y se administren en las cuencas.

II.2. Tratamiento de aguas residuales

Para diseñar el tratamiento de aguas residuales es necesario conocer las características del agua residual y la demanda de reúso potencial que se pretende llevar a cabo, es decir ya sea de tipo agrícola, industrial, o cualquier otro tipo de reúso debe cumplir con los criterios de calidad establecidos para el efluente, en la mayoría de los casos se combinan los procesos y operaciones físicas, químicas y biológicas, donde su principal objetivo es remover sólidos, materia orgánica, bacterias y en algunos casos apreciables cantidades de nutrientes del agua residual cruda. Los términos generales para describir los diferentes grados o niveles de tratamiento, en orden ascendente son:

- Preliminar
- Primario
- Secundario
- Terciario o tratamiento avanzado

II.3. Contaminantes biológicos del agua

Entre los principales contaminantes biológicos del agua encontramos diferentes agentes patógenos que provienen en su mayoría de residuos orgánicos. La carga contaminante de los residuos de origen doméstico está representada por altos porcentajes de materia orgánica y microorganismos de origen fecal. Estos microorganismos son causantes de infecciones asociadas al agua que se producen por ingestión o por contacto (piel, mucosas, heridas), muchas enfermedades del aparato intestinal como: fiebre tifoidea, paratifoidea, disentería, helmintiasis y cólera, entre muchas otras, pueden transmitirse asimismo por otras vías, como son el contacto entre personas o la inhalación de aerosoles. Los organismos patógenos que se pueden encontrar en aguas contaminadas son:

- Virus
- Bacterias
- Protozoarios
- Helmintos

Los microorganismos de origen fecal no están limitados a ninguna región en el mundo ni se circunscribe a países en desarrollo o desarrollados; representa una amenaza general, que exige una respuesta coordinada de todos los servicios de salud de todos los países. Asimismo, constituyen una carga financiera que obliga a gastos enormes para el control de brotes epidémicos y la atención médica y de salud pública.

Determinar el tipo de microorganismos presentes y su concentración proporciona herramientas indispensables para conocer la calidad del agua y para la toma de decisiones con relación al control de vertidos, tratamiento de aguas y conservación de ecosistemas.

II.4. Bacterias indicadoras

II.4.1. Clasificación y funciones

Los microorganismos indicadores son aquellos que tienen un comportamiento similar a los patógenos (concentración y reacción frente a factores ambientales y barreras artificiales), pero son más rápidos, económicos y fáciles de identificar. Una vez se ha evidenciado la presencia de grupos indicadores, se puede inferir que los patógenos se encuentran presentes en la misma concentración y que su comportamiento frente a diferentes factores como pH, temperatura, presencia de nutrientes, tiempo de retención hidráulica o sistemas de desinfección es similar a la del indicador.

Debido a que un gran número de enfermedades son transmitidas por vía fecal-oral utilizando como vehículo los alimentos y el agua, es necesario contar con microorganismos que funcione como indicador de contaminación fecal. Estos deben de ser constantes, abundantes y exclusivos de la materia fecal, deben tener una sobrevivencia similar a la de los patógenos intestinales y deben de ser capaces de desarrollarse extra-intestinalmente.

II.4.2. *Coliformes fecales*

El grupo de microorganismos coliformes es adecuado como indicador de contaminación bacteriana ya que los coliformes:

1. Son contaminantes comunes del tracto gastrointestinal tanto del hombre como de los animales de sangre caliente.
2. Están presentes en el tracto gastrointestinal en grandes cantidades.
3. Permanecen por más tiempo en el agua que las bacterias patógenas.
4. Se comportan de igual manera que los patógenos en los sistemas de desinfección.

El grupo de bacterias coliformes totales comprende todos los bacilos Gramnegativos aerobios o anaerobios facultativos, no esporulados, que fermentan la lactosa con producción de ácido y/o dióxido de carbono gaseoso, en un lapso máximo de 48 h a $35^{\circ} \text{C} \pm 1^{\circ} \text{C}$.

Los *coliformes fecales* son un subgrupo de los coliformes totales, está constituido por bacterias Gram-negativas capaces de fermentar la lactosa con producción de gas en un lapso de $24 \text{ h} \pm 2 \text{ h}$ a $44.5^{\circ} \text{C} \pm 0.2^{\circ} \text{C}$.

El grupo de *coliformes fecales* está conformado por 4 géneros principalmente: *Enterobacter*, *Escherichia*, *Citrobacter* y *Klebsiella*. Aproximadamente el 95% del grupo de los coliformes presentes en heces fecales, están formados por *Escherichia Coli* y ciertas especies de *Klebsiella*. La demostración y el recuento de organismos coliformes, puede realizarse mediante el empleo de medios de cultivo líquidos y sólidos con características selectivas y diferenciales. Se emplea como medio de cultivo, caldo lactosado bilis verde brillante el cual es selectivo y solo permite el desarrollo de aquellos microorganismos capaces de tolerar tanto las sales biliares como el verde brillante.

II.4.3. *Escherichia Coli*

Escherichia Coli es un bacilo corto Gram negativo que se encuentra clasificado dentro de la familia *Enterobacteriaceae* (bacterias entéricas). La *Escherichia Coli*

(*E. coli*) es la Coliforme más conocida, es un residente común de los intestinos de los animales de sangre caliente, incluidos los seres humanos, pero también se puede encontrar en el entorno natural y transmitirse a las instalaciones de fabricación de alimentos, así como a fuentes de agua potable. La mayoría de *E. coli* es inofensiva, pero hay algunas cepas de *E. coli* patógenas que provocan enfermedades diarreicas.

Los *coliformes fecales* y *E. coli* en particular, se han seleccionado como indicadores de contaminación fecal debido a su relación con el grupo tifoide-paratifoide y a su alta concentración en diferentes tipos de muestras. Los *coliformes fecales* se denominan termotolerantes por su capacidad de soportar temperaturas más elevadas.

II.5. Desinfección

Las actividades de desinfección son consideradas como los mecanismos principales en la desactivación o eliminación de microorganismos sean o no patógenos para prevenir la dispersión de enfermedades transmitidas a través del agua tanto a las personas como al ganado. La desinfección dentro de los sistemas de potabilización y tratamiento de aguas residuales es una medida esencial de salud pública. La acción de los desinfectantes se puede explicar mediante cuatro mecanismos:

- Daño a la pared celular
- Alteración de la permeabilidad de las células
- Alteración de la naturaleza coloidal del protoplasma
- Inhibición de la actividad enzimática

Un sistema ideal de desinfección debe eliminar consistentemente el mayor número y variedad de microorganismos, sin provocar afectaciones en el entorno ni alterar químicamente la calidad del agua, ni presentar toxicidad (capacidad o potencialidad inherente de un material para causar efectos adversos en los organismos superiores), y con el menor costo posible.

II.6. Métodos de desinfección

II.6.1. Métodos físicos

Algunos métodos físicos se caracterizan porque reducen la concentración de organismos por daño en la pared o membrana celular, o alteración de su fisiología, ocasionándoles la muerte. Los métodos físicos más comúnmente aplicados se describen a continuación:

II.6.1.1. Filtración

Filtros de arena: Los filtros de arena no eliminan normalmente las bacterias o los virus, pero puede eliminar la turbiedad, los *quistes* y *protozoarios*. Cuando se utilizan adecuadamente, los filtros de arena domésticos pueden funcionar eficazmente aún con agua ligeramente turbia como tratamiento preliminar antes de hervirla o desinfectarla (OPS/OMS, 1993).

Filtros de cerámica: Su componente esencial es la vela o bujía que puede ser de diferentes materiales cerámicos que proporcionan diferentes tamaños de poros. El agua que se va a filtrar debe estar relativamente limpia ya que, de lo contrario, la vela se tupidaría rápidamente. Estos filtros pueden extraer quistes, protozoarios y cercarias, así como partículas en suspensión, pero es posible que no se eliminen las bacterias y los virus, requiriéndose que el agua se hierva o se desinfecte antes del consumo (OPS/OMS, 1993).

Filtros de membrana: Los filtros de ósmosis inversa pueden eliminar virus, bacterias y protozoos, pero, son costosos y el pequeño tamaño de sus poros puede ocasionar la obstrucción de estos, en el caso de que el agua posea sólidos en suspensión. Aquellos cuyo diámetro de poro se encuentra entre 0.1 – 0.3 mm pueden remover bacterias y protozoos, pero no virus.

De entre las diversas variantes, los que se emplean específicamente para remover patógenos son los filtros lentos de arena para agua potable y los procesos de membranas en agua residual y potable, donde destaca la nanofiltración.

II.6.1.2. *Temperatura*

Es un método efectivo para desinfectar pequeñas cantidades de agua, aun si presenta contenido de materia orgánica. Al hervir el agua se logra destruir todo tipo de microorganismos, ya sean bacterias, quistes de protozoarios, huevos de helminto o virus presentes en ella. Sin embargo, hervir el agua tiene varias desventajas, el sabor del agua hervida suele ser desagradable y aunque la aireación puede mejorarlo, no se recomienda por la posibilidad de recontaminación por lo que debe tenerse especial cuidado en su conservación y posterior manipulación, además de su alto costo (González, 2004).

II.6.1.3. *Radiación (solar y luz UV)*

Constituye un método eficiente para la desinfección de aguas claras y su efectividad decrece en aguas turbias, requiriendo algún proceso auxiliar (por ejemplo, filtración). Los efectos germicidas provienen de la luz ultravioleta la cual daña al ácido ribonucleico y al ácido desoxirribonucleico. Debido a que el ADN y ARN transportan y procesan la información genética para la reproducción y el funcionamiento del organismo, su daño inactiva efectivamente a la célula. Tiene el inconveniente de que puede haber fotoreactivación, esto es, que la célula sane y como no hay un efecto desinfectante residual puede haber recrecimiento.

II.6.2. Métodos químicos

Se utilizan fuertes agentes oxidantes, aunque no necesariamente todo oxidante es un buen desinfectante. La acción desinfectante, teóricamente se realiza en dos etapas; primero penetran la pared celular y luego reaccionan con las enzimas, paralizando el metabolismo de la glucosa y provocando con ello la muerte del organismo involucrado, lo que parece estar determinado por la resistencia de su membrana celular y por la concentración del reactivo (Bitton, 1994).

II.6.2.1. *Yodo*

Todos los halógenos son desinfectantes. El yodo es el de mayor peso atómico y por su bajo poder oxidante resulta el más estable; por esta razón sus residuales se conservan mucho más tiempo que los del cloro. El mecanismo de desinfección

es similar al del cloro pues al contacto con el agua produce ácido hipoyodoso. Su desventaja radica en que su aplicación requiere el uso de un neutralizante, por lo que resulta costoso para ser usado en grandes volúmenes de agua. Aún no se han determinado con exactitud sus efectos secundarios.

II.6.2.2. *Bromo*

Halógeno al fin, comparte el papel de desinfectante, aunque su poder es menor que el del cloro o el yodo. Las reacciones son también similares y forma ácido hipobromoso y bromoaminas, asimismo reacciona con compuestos orgánicos. Las bromoaminas también son agentes desinfectantes. El ácido no disociado es un agente desinfectante más efectivo que el ion en sí. Para dosis iguales, el bromo es más efectivo que el cloro a valores de pH por arriba de 4. Sin embargo, su costo es más elevado.

II.6.2.3. *Plata*

Plata coloidal: La plata coloidal es obtenida por procesos químicos o eléctricos, no elimina a los virus, pero se considera eficaz para destruir diversas bacterias (*E. coli*, *Staphilococcus Aureus*, *Pseudomonas*, *Aspergillus*, fecales). El mecanismo de desinfección actúa por la inactivación de las enzimas de las células bacterianas y hongos que usan oxígeno para su metabolismo, causando una disfunción celular. Aunque en tiempos muy variables y dependiendo también de la temperatura. Debido a la lentitud en las reacciones de eliminación de materia orgánica, se considera que la plata coloidal no posee un buen poder residual.

Plata iónica: La plata iónica está constituida por iones, es decir, átomos que han perdido un electrón quedando con una carga positiva, Para ser eficaces, los iones de plata deben interactuar con el microorganismo y penetrar en él. La plata iónica destruye las bacterias, hongos, virus y protozoos. Los cloruros, el amoníaco y la materia orgánica interfieren en la desinfección.

II.6.2.4. *Cloro*

Su bajo costo, confiabilidad, eficiencia, pero, sobre todo, el efecto residual que guarda después de ser aplicado y que le permite continuar desinfectando aún

después de que el agua haya salido de la planta de tratamiento; característica, que ningún otro método común de desinfección posee.

Es un desinfectante de gran poder bactericida, aún en dosis pequeñas. Es de fácil empleo, aunque requiere precaución en su manejo. Es el reactivo más usado a nivel mundial tanto en los sistemas de agua potable como residual.

Derivados del cloro

a) Hipoclorito de sodio

Se presenta en estado líquido con un color amarillo verdoso. El principal problema es que son inestables y su estabilidad depende de la concentración del hipoclorito, la temperatura de almacenamiento, tiempo, las impurezas y la exposición a la luz. La descomposición del hipoclorito afecta las tasas de dosificación y genera subproductos indeseables.

b) Hipoclorito de Calcio

Es el precipitado que se forma al disolver cloro gaseoso en una solución de óxido de calcio (CaO) e hidróxido de sodio (NaOH). Se presenta en estado sólido, ya sea en forma granular de color blanquecino con 30 a 70 por ciento de cloro activo, o bien, como tabletas (con 70 por ciento). La aplicación del hipoclorito de calcio al agua produce también ácido hipocloroso lo que disminuye el pH. El hipoclorito de calcio nunca debe ser almacenado en lugares con alta temperatura o en contacto con materiales orgánicos de fácil oxidación. Su uso se encuentra limitado debido a su mayor costo.

II.6.2.5. Ozono

Además de ser un buen desinfectante, el ozono es desodorante y decolorante. Es poco soluble en agua y muy volátil, se mantiene en solución durante algunos minutos después de su aplicación. La eficiencia de eliminación de microorganismos (incluidos los que son resistentes a la cloración) del ozono es alta, en tiempos cortos. El ozono mata a las bacterias por ruptura de la membrana celular. Tiene un gran poder de eliminación de virus y se recomienda incluso con aguas altamente contaminadas.

Además, el ozono ataca a los precursores de los *trihalometanos*, a éstos ya formados y a los plaguicidas. Sin embargo, su costo es elevado y las instalaciones requeridas son complejas, además el ozono mismo es altamente inestable y su efecto se desvanece en poco tiempo sin dejar residuos para inhibir el crecimiento bacteriano. Esto requiere que el sistema se aplique cerca del punto de uso; de lo contrario, no se puede garantizar la seguridad del agua a los usuarios finales.

II.7. Normativa Mexicana

Para el uso de aguas residuales debe considerarse aspectos de calidad con el fin de evitar riesgos a la salud pública, principalmente en lo que se refiere a sus características microbiológicas. Por lo anterior, en México se reglamenta la calidad microbiológica del agua.

La tabla II.4 es de la 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.

Tabla II.4. Límites máximos permisibles de la NOM-001-SEMARNAT-1996

Límites máximos permisibles		
	<i>Coliformes fecales</i> NMP/100ml	
	Promedio Mensual	Promedio Diario
Para las descargas de aguas residuales vertidas a aguas y bienes nacionales, así como las descargas vertidas a suelo (uso en riego agrícola)	1,000	2,000

La tabla II.5 es de la 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.

Tabla II.5. Límites máximos permisibles de la NOM-003-SEMARNAT-1997

Límites máximos permisibles	
Tipo de reúso	<i>Coliformes fecales</i> NMP/100ml
Servicios al público con contacto directo	240
Servicios al público con contacto indirecto u ocasional	1000

II.8. Panorama de la calidad del agua en México

De acuerdo con CONAGUA, en 2019 la red nacional de monitoreo de calidad del agua contaba con 4655 sitios, distribuidos en todo el país. De acuerdo con el tipo de sitios y las áreas que atienden, para fines de esta publicación, se definen ocho sistemas de monitoreo específicos en la tabla II.6.

Tabla II.6. Sitios de la Red Nacional de Monitoreo, 2019

Red	Área	Sistema de monitoreo	Sitios (número)
Superficial	Superficial	Superficial	2,173
Subterránea	Subterránea	subterránea	1,289
Estudios especiales	Cuerpos de agua subterráneos	Estudios especiales subterráneos	196
	Cuerpos de agua superficiales	Estudios especiales superficiales	321
	Zonas costeras	Estudios especiales zonas costeras	44
Descargas	Subterráneas	Descargas subterráneas	3
	Superficiales	Descargas superficiales	213
Costeros	Costeros	Costeros	416
Total			4,655

En 2019 la red de agua superficial estuvo constituida por 2,764 sitios. El análisis de la calidad del agua superficial consideró 8 indicadores:

- Demanda Bioquímica de Oxígeno a cinco días (DBO₅),
- Demanda Química de Oxígeno (DQO),
- Sólidos Suspendidos Totales (SST),
- *Coliformes Fecales* (CF),
- *Escherichia Coli* (E_COLI),
- *Enterococos* (ENTEROC),
- Porcentaje de saturación de oxígeno (OD%) y
- Toxicidad (TOX).

Los resultados para 2019 se muestran en la tabla II.7 en porcentaje de sitios con una calificación de excelente.

Tabla II.7 Resultados 2019 con calificación de excelente

Indicador	Porcentaje de sitios con calificación de excelente
DBO5	42.6%
DQO	15.8%
SST	61.7%
CF	28%
E_COLI	40.8%
ENTEROC	85.4%
OD%	44.2%

El resto de los sitios obtuvieron una calificación que varió de buena calidad a fuertemente contaminada. En el caso de toxicidad 90.4% de los sitios no presentaron toxicidad.

Calidad del agua según indicador *Coliformes Fecales* (CF)

El origen principal de los *Coliformes Fecales* son las heces humanas y animales incorporadas a las aguas residuales. El 48% de los sitios muestreados resultaron con calidad aceptable o superior y el 52% restante estuvo por debajo de la calidad aceptable (Figura II.2). Los sitios con mala calidad se encuentran principalmente en las zonas urbanas (Figura II.3).

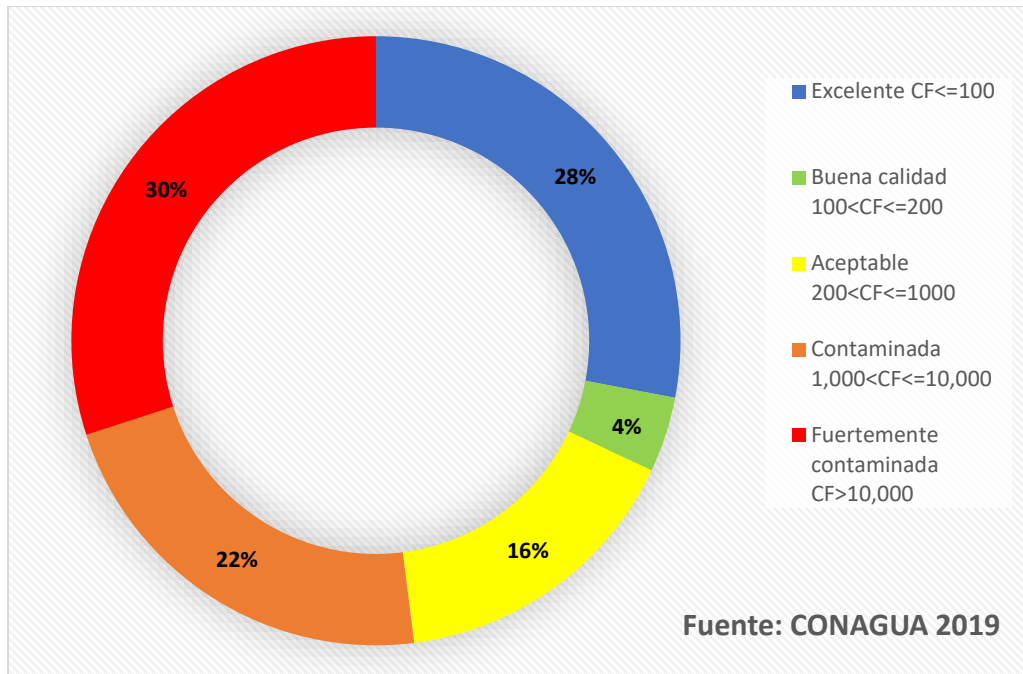


Figura II.2 Distribución porcentual de los sitios de monitoreo de calidad del agua superficial, según categoría de CF, 2019



Figura II.3 Mapa de Calidad del agua según indicador CF, 2019

Estas cifras demuestran el alarmante deterioro de la calidad de las aguas superficiales en ríos, lagos y embalses de México. El manejo de aguas residuales no ha logrado ser bien atendido. Las aguas no tratadas se vierten "crudas" en los cuerpos de agua o se reutilizan para el riego. México es el segundo país en el mundo, después de China, que utiliza en mayor medida agua residual cruda para este fin. Estas acarrear grandes cantidades de organismos patógenos, metales pesados y residuos de productos de aseo personal que generan problemas a la salud, así como antibióticos, que contribuyen a aumentar la resistencia de las bacterias (Pérez, Velázquez, & Buratti, 2018).

La comisión nacional del agua (CONAGUA) clasifica las descargas de aguas residuales en:

- Municipales. Son generadas en los núcleos de población y colectadas en los sistemas de alcantarillado urbanos y rurales.
- No municipales. Son aquellas generadas por otros usos, como puede ser la industria autoabastecida y que se descargan directamente a cuerpos de agua nacionales sin ser colectadas por sistemas de alcantarillado

México ha hecho esfuerzos recientes para aumentar el porcentaje de aguas residuales tratadas, lo cual podría traer múltiples beneficios al país, sin embargo, el tratamiento de las aguas residuales es insuficiente: durante el año 2017, las 2 526 plantas en operación a lo largo del país trataron 135.6 m³/s, es decir el 63% de los 215.2 m³/s recolectados a través de los sistemas de alcantarillado, mientras que las aguas residuales no municipales se trataron 83.7 m³/s, es decir el 38.38% en 3025 plantas en operación, como se observa en la tabla II.8 (CONAGUA, Estadísticas del agua en México 2018, 2018). Por otra parte, solo 54% de las plantas menores a 100 litros/segundo funcionan, y solamente 25% lo hacen de manera adecuada. En consecuencia, más del 50% de las plantas de tratamiento municipales en México presentan una calificación global de pésimo a mal funcionamiento. Este mal funcionamiento es un problema que se debe principalmente a tres factores: las grandes cantidades de energía eléctrica necesarias para su operación, los costos asociados al mantenimiento de los lodos activados en estado aceptable, costo por insumos especiales y costos por funcionar con un volumen de aguas residuales que excede su capacidad. Además, en ninguna de las plantas se aplican medidas específicas para la remoción de los contaminantes emergentes. (Pérez, Velázquez, & Buratti, 2018)

Tabla II.8 Descargas de aguas residuales municipales y no municipales, 2017

Descargas municipales:	
	Volumen
Aguas residuales municipales	234.9 m ³ /s
Se recolectan en alcantarillado	215.2 m ³ /s
Se tratan	135.6 m ³ /s
Usos no municipales, incluyendo a la industria:	
	Volumen
Aguas residuales no municipales	218.1 m ³ /s
Se tratan	83.7 m ³ /s

El vertido de aguas residuales no tratadas o parcialmente tratadas en el medio ambiente provoca la contaminación de las aguas superficiales, el suelo y las aguas subterráneas. El vertido de aguas residuales sin tratar o con tratamiento inadecuado tendrá consecuencias que se clasifican en tres grupos, según tengan: efectos adversos para la salud humana por la reducción de la calidad del agua; efectos ambientales negativos debido a la degradación de las masas de agua y de los ecosistemas; y posibles efectos en las actividades económicas (PNUMA, 2015b).

Se estima que solo el 26% de los servicios urbanos de saneamiento y de gestión de aguas residuales y el 34% de los servicios rurales previenen el contacto de los humanos con excrementos en forma efectiva a lo largo de la cadena de saneamiento y son considerados como una gestión eficiente (Hutton y Varughese, 2016).

Las enfermedades asociadas al saneamiento y aguas residuales siguen siendo comunes en los países donde la cobertura de estos servicios es baja, donde el uso informal de aguas residuales no tratadas para la producción de alimentos es alto y donde la dependencia del agua superficial contaminada para consumo y uso recreativo es habitual.

En la tabla II.9 se observa el porcentaje de plantas existentes de acuerdo con el máximo nivel de tratamiento que operan, se puede observar que solo 3.35% tiene un tratamiento terciario como la desinfección.

Tabla II.9. Niveles de procesamiento de aguas residuales en México
(CONAGUA, Estadísticas del agua en México 2017, 2017)

Nivel	Procesos	Contaminantes removidos	Porcentaje de las plantas existentes
Primario: asentamiento de sólidos	<ul style="list-style-type: none"> • Sedimentación • Decantación • Lagunas de estabilización 	<ul style="list-style-type: none"> • Ajusta el PH del agua • Orgánicos e inorgánicos 	31.14%
Secundario: tratamiento biológico de la materia orgánica	<ul style="list-style-type: none"> • Lodos activados • Lagunas aireadas • Filtros biológicos • Reactores anaerobios de flujos ascendente (RAFA) 	<ul style="list-style-type: none"> • Orgánicos coloidales • Orgánicos disueltos 	60.7%
Terciario: microfiltración y desinfección	<ul style="list-style-type: none"> • Desinfección • Filtración química 	<ul style="list-style-type: none"> • Orgánicos disueltos • Iones • Bacterias • Virus 	3.35%
No especificado			4.81%

Nota: Entre más sofisticado es el método de tratamiento más cara resulta su operación, adquisición y mantenimiento.

II.9. Procesos avanzados de oxidación

Las PAOs se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El concepto fue inicialmente establecido por (Glaze, Kwang, & Chapin, 1987), quienes definieron los PAOs como procesos que involucran la generación y uso de especies

transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ($\bullet\text{HO}$). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. Los procesos se clasifican en la Tabla II.10.

Tabla II.10. Procesos avanzados de oxidación

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
<ul style="list-style-type: none"> • Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-) • Ozonización con peróxido de hidrógeno ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) • Procesos Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) y relacionados • Oxidación electroquímica • Radiólisis y y tratamiento con haces de electrones • Plasma no térmico • Descarga electrohidráulica-Ultrasonido 	<ul style="list-style-type: none"> • Oxidación en agua sub/y supercrítica • Procesos fotoquímicos • Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV) • UV/peróxido de hidrógeno • UV/O_3 • Foto-Fenton y relacionadas • Fotocatálisis heterogénea

Los procesos involucrados poseen una mayor factibilidad termodinámica y una velocidad de oxidación muy incrementada por la participación de radicales, principalmente el radical hidroxilo, $\bullet\text{HO}$. Esta especie posee propiedades adecuadas para atacar virtualmente a todos los compuestos orgánicos y reaccionar $10^6 - 10^{12}$ veces más rápido que oxidantes alternativos como el O_3 . La Tabla II.11, que presenta potenciales de oxidación de distintas especies, muestra que después del flúor, el $\bullet\text{HO}$ es el oxidante más energético. De todos modos, debemos destacar que, para ser eficientes, las PAOs deben generar altas concentraciones de radicales hidroxilos en estado estacionario.

Tabla II.11. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes.

Especie	E⁰ (V,25° C)¹	Especie	E⁰ (V,25° C)¹
Flúor	3.03	Permanganato	1.68
Radical hidroxilo	2.80	Dióxido de cloro	1.57
Oxígeno atómico	2.42	Ácido hipocloroso	1.49
Ozono	2.07	Cloro	1.36
Peróxido de hidrógeno	1.78	Bromo	1.09
Radical perhidroxilo	1.70	Yodo	0.54

II.9.1. Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis se basa en la excitación de un material semiconductor de banda ancha con irradiación de energía luminosa al menos igual o mayor a la energía de banda prohibida del material. Un electrón en una banda de valencia llena de electrones (VB) se excita tras la irradiación de luz a una banda de conducción vacante (CB) y deja un hueco positivo (h^+) en el VB. Estos electrones y huecos (e^- y h^+) son los principales responsables de la generación de especies activas que degradan las moléculas objetivo. Estos portadores de carga e^- y h^+ impulsan la reducción y la oxidación, respectivamente (M, Santos-Juanes, Arques, M.Amat, & A.Miranda, 2012) (Ohtani, 2013) (Banerjee S. P., 2014). Estos portadores de carga migran a la superficie del fotocatalizador e indican las reacciones secundarias con los componentes adsorbidos en la superficie del semiconductor sólido. El e^- en CB fotoexcitado cambia el oxígeno a los radicales superóxido y los radicales hidroperóxido, mientras que el h^+ positivo en VB puede oxidar el agua adsorbida o los iones hidroxilo a partir de radicales hidroxilo (Figura II.4). Estas especies reactivas (radicales superóxido o radicales hidroperóxido y radicales hidroxilo) pueden estar involucradas en la degradación de los compuestos adsorbidos en la superficie.

Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa. Esta

recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula.

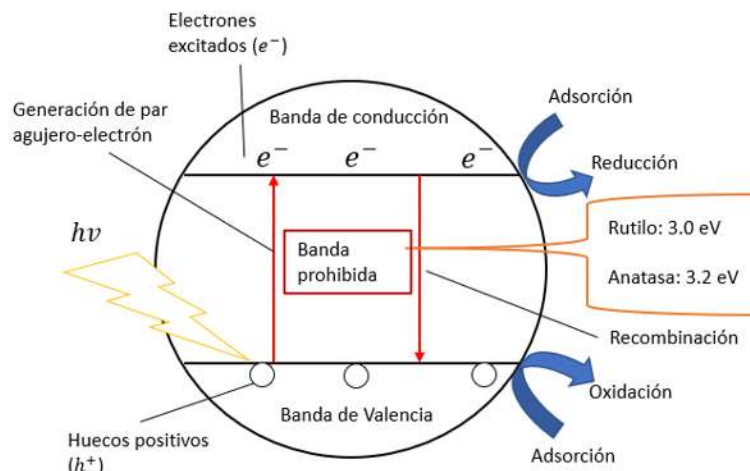


Figura II.4. Diagrama esquemático que muestra la fotocatalisis en una superficie de semiconductores de banda ancha (ejemplo de TiO_2) (Barakat & Kumar, 2016)

Los semiconductores de interés en fotocatalisis cumplen con las siguientes condiciones:

1. Inercia química y resistencia a la fotocorrosión, reactivos e insolubilidad en agua.
2. Potencial redox en las bandas BC y BV, que permita oxidar y reducir componentes y H_2O .
3. Ancho de banda suficiente que permita ser activado en el espectro visible o UV.
4. Baja toxicidad y costo (Portela, 2008).

II.10. Dióxido de Titanio (TiO_2)

II.10.1. Fases naturales del TiO_2

El TiO_2 se encuentra en la naturaleza en tres fases cristalinas: anatasa (tetragonal), rutilo (tetragonal), brookita (ortorrómbico). El TiO_2 en forma de anatasa muestra la actividad fotocatalítica mayor en comparación con rutilo y brookita (Gupta, M., & Tripathi, 2011), (Cassaignon, Colbeau-Justin, &

Durupthy, 2013). Todas las estructuras están formadas por octaedros de TiO_6 , pero difieren en su apilamiento. Los datos de las estructuras de las tres fases se muestran en la Tabla II.12 (Cassaignon, Colbeau-Justin, & Durupthy, 2013).

Tabla II.12. Datos cristalográficos y algunas propiedades físicas de diferentes polimorfos de TiO_2 (Cassaignon, Colbeau-Justin, & Durupthy, 2013).

Fase	Estructura cristalina	Parámetros de red (Å)			Densidad (g/cm ³)	Punto de fusión (° C)	Índice de refracción
		a	b	c			
Brookita	ortorrómbica	9.1819	4.4558	5.1429	4.17	1825	2.58
Anatasa	Tetragonal centrada en el cuerpo	3.7852	--	9.5139	3.83	1825	2.55
Rutilo	Tetragonal simple	4.5933	--	2.9592	4.24	1855	2.62

El TiO_2 es un óxido de un metal de transición, es un semiconductor de tipo "n", normalmente en su fase anatasa y rutilo. La estructura cristalina del rutilo (Figura II.5) se describe comúnmente mediante cadenas de octaedros, en donde el átomo de titanio (catión) se localiza en el centro de la celda unitaria y está rodeado por seis átomos de oxígeno (aniones) (Pacheco, Rico, Díaz, & Espitia, 2014). Para el rutilo, cada octaedro tiene dos lados comunes con otros octaedros, mientras que en la brookita son tres y en la anatasa son cuatro los lados compartidos por octaedros (Ochoa, Ortegón, Vargas, & Páez, 2009). Por lo anterior, el rutilo es la única fase termodinámicamente estable, mientras que la anatasa y la brookita son metaestables a cualquier temperatura, siendo la anatasa y rutilo las fases comúnmente observadas en películas delgadas.

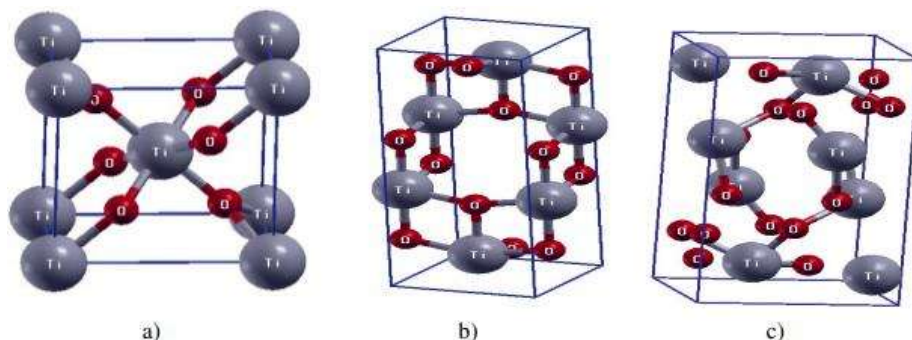


Figura II.5. Estructura cristalográfica del TiO_2 . En sus fases a) rutilo, b) anatasa y c) brookita.

Cada configuración estructural del TiO_2 tiene sus propias energías de activación y los comportamientos tienden a ser diferentes. Las propiedades de la anatasa le permiten funcionar rápidamente, porque la distancia entre los átomos de titanio y oxígeno es un poco más grande, por lo tanto, los enlaces se rompen con facilidad y provocan la migración de electrones hacia la banda de conducción, induciendo reacciones en la superficie del catalizador. La energía para activar el catalizador es de 3.2 eV para la anatasa y 3.0 eV para el rutilo, esto corresponde a la longitud de onda máxima de 390 nm. Esta es la razón por la cual TiO_2 exhibe alta actividad fotocatalítica con irradiación de luz ultravioleta. Para una longitud de onda por debajo del valor umbral (390 nm para TiO_2), la actividad microbicida fotocatalítica aumenta con la intensidad de la luz irradiada (Huang, Xiao, Huang, & Yuan, 1998).

II.10.2. TiO_2 inmovilizado

El uso de TiO_2 en polvo implica la necesidad de incorporar una etapa de separación y recuperación del catalizador en el proceso de descontaminación. Este problema es particularmente crítico en la purificación de gases donde la utilización del catalizador en polvo es impracticable. La etapa de separación puede eliminarse utilizando TiO_2 soportado sobre sustratos fijos. A continuación (Figura II.6), se presentan algunos métodos para fijar al TiO_2 (J. Candal, y otros, 2001).

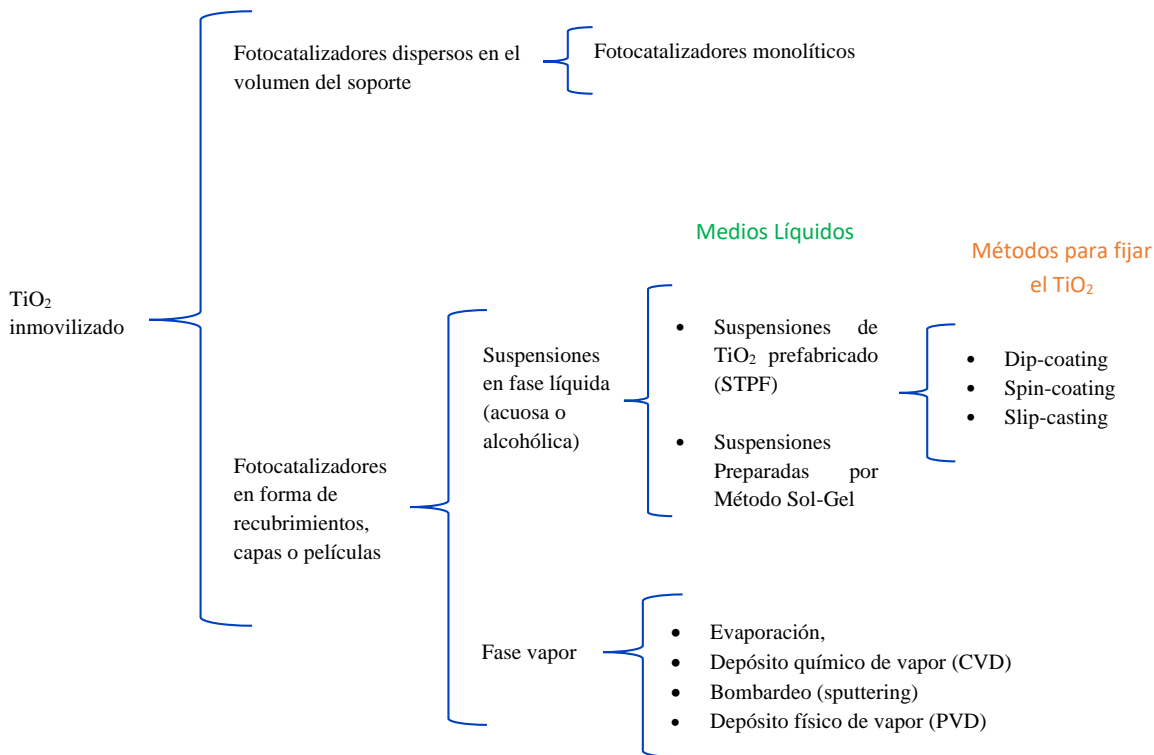


Figura II.6. Métodos utilizados para inmobilizar TiO_2 .

II.11. Proceso de Depositación Física de Vapor (PVD)

II.11.1. Descripción General de la PVD

La depositación física de vapores (PVD) refiere al conjunto de procesos de depósito de películas delgadas y nanoestructuras, a través de la evaporación de precursores sólidos en fase de vapor, mediante enfoques físicos, seguidos de la condensación de la fase de vapor en sustratos. La PVD consta de tres etapas:

1. Evaporación de la fuente sólida,
2. Transporte de la fase de vapor desde la fuente a los sustratos, y
3. Condensación de vapor en los sustratos.

Dado que la técnica PVD puede convertir materiales sólidos en fase de vapor sin procesos químicos, son muy convenientes y posibles para depositar muchos tipos de materiales en películas delgadas y nanoestructuras. Las técnicas de PVD se pueden clasificar en función de las técnicas utilizadas para evaporar los

materiales "fuente" en fase sólida y convertirlos en su fase de vapor. Estas técnicas incluyen:

1. Evaporación térmica,
2. Pulverización iónica y
3. Descarga de arco.

II.11.2. PVD por descarga de arco

La evaporación por arco catódico consiste en la fusión y posterior evaporación de material de la superficie de un blanco al aplicar una descarga en arco entre el cátodo (blanco) y el ánodo (sustrato y paredes de la cámara), Figura 3. La descarga en arco (descarga de bajo voltaje y alta corriente) se concentra en una pequeña área del cátodo denominada "spot" donde se condensan intensidades de corriente del orden de 10^{12} A/m² y energía que rondan los 10^{13} W/m² que funden el material y lo evapora o sublima al vacío de la cámara (Sanders & Anders, 2000). Estos "spots" tienen un tiempo de residencia muy pequeña, 10^{-6} - 10^{-8} segundos y se controla su movimiento en el blanco con un campo magnético débil aplicado exteriormente. En el seno de la corriente que incide sobre el "spot" del cátodo, la densidad electrónica es muy elevada y el vapor del material del cátodo eyectado resulta casi totalmente ionizado. Por otra parte, el plasma producido también se extiende por el reactor y ioniza parcialmente el gas inerte (generalmente N₂ y CH₄).

El plasma obtenido está completamente ionizado, y los iones pueden ser dirigidos y acelerados o frenados hacia el sustrato con la adición de campos eléctricos y magnéticos controlados. Este control de los iones, junto con la alta energía con la que llegan los iones a la superficie (los iones salen disparados con velocidades de 10^4 m/s y llegan con energías de entre 20 y 200 eV en función del material del blanco), hacen de la evaporación con arco catódico una técnica de depósito con propiedades excepcionales como ritmos de depósito elevados, capas densas y buenas propiedades mecánicas de la capa depositada (Esteve, Romero, Gómez, & Lousa, 2004) (Yate, Martínez-de Olcoz, Esteve, & Lousa, 2012). En la figura II.7 se observa el proceso PVD.

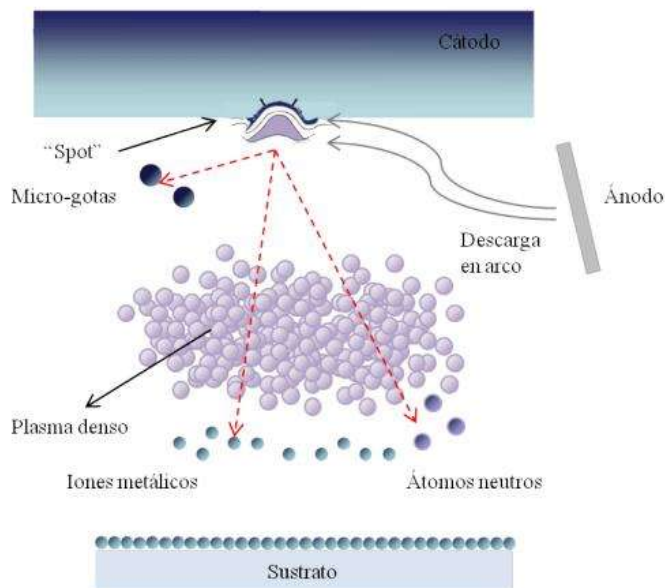


Figura II.7. Esquema del proceso de fusión de un "spot" en el blanco del arco catódico, y la producción de microgotas, iones metálicos y átomos neutros (Martínez de Olcoz Sainz, 2014).

La utilización de la tecnología de alto o ultra alto vacío es necesario para evitar la contaminación e interacción de las partículas del aire con el vapor habitualmente, el material se hace reaccionar en una atmosfera reactiva (N_2 , O_2 , C_2H_2 , CH_4) para obtener compuestos como los nitruros, óxidos o carburos, además de ser técnicas ambientalmente limpias, las técnicas CVD y PVD permiten conseguir recubrimientos a bajo coste y con propiedades mejoradas. Lamentablemente, el material evaporado no solo está formado por átomos ionizados, también se generan partículas líquidas con tamaños comprendidos entre 0.1 y 10 μm , llamadas "microgotas" o "micropartículas", que comprometen la calidad del recubrimiento. Las micropartículas aumentan la porosidad y rugosidad del recubrimiento, afectando las propiedades de este (Bolt, Koch, Rodet, Karpoy, & Menzel, 1999).

El arco catódico es una de las técnicas más empleadas en el ámbito industrial ya que permite recubrir grandes áreas con espesores elevados en un tiempo mínimo, (posee ritmos de depósito de decenas de micras por hora) (D. M., 2010). Otra de las ventajas de los recubrimientos depositados por arco catódico es que el plasma de la atmósfera está altamente ionizado y los iones llegan al sustrato con energía elevadas (de 20 a 100 eV) (J. M. Albella, 2003). Como

resultado, los compuestos alcanzan mejor su estequiometría y las capas son más densas y están mejor adheridas que con otras técnicas.

II.11.3. Películas PVD TiO_2

Las descargas de tipo arco catódico sobre un cátodo de titanio en vacío se caracterizan por generar un "jet" de plasma constituido por iones de titanio de carga media 2 (Ti^{2+}) con energía cinética de aproximadamente 40-50 eV (Kleiman, Márquez, & Boxman, 2008) (Martin, Bendavid, Kinder, & Wielunski, 1996). La energía media con que los iones alcanzan la superficie de la muestra puede ser aumentada aplicando un potencial negativo al sustrato respecto del ánodo. Sin embargo, para generar recubrimientos de compuestos como el TiO_2 se requiere introducir oxígeno a baja presión en la cámara de descarga. En presencia de un gas la carga y energía medias con que los iones llegan a la superficie puede disminuir debido a las colisiones y reacciones con el gas (Kleiman & Kelly, 2008). Debido a que la energía de los iones y la temperatura del sustrato tienen una influencia significativa sobre la microestructura de la película; de acuerdo con el diagrama propuesto por Löbl y col. (1994) para la síntesis de TiO_2 (Figura II.8).

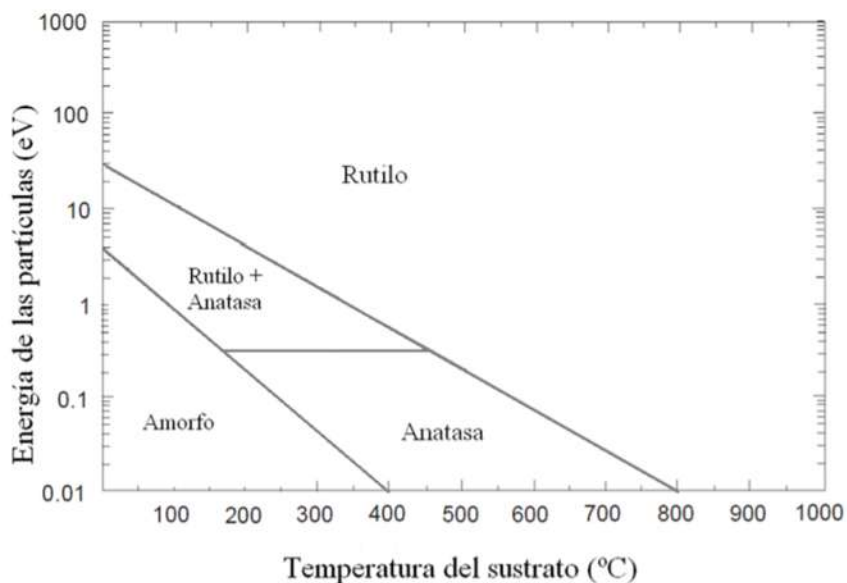


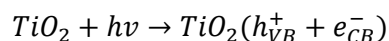
Figura II.8. Diagrama de fases (Löbl, Huppertz, & Mergel, 1994).

El trabajo de Schiller y col. (1981) fue el primero en proponer un diagrama de composición de fases para las películas de TiO_2 depositadas mediante la técnica de "sputtering" en función de los parámetros del proceso: la presión parcial de oxígeno y la temperatura del sustrato (Schiller, Beister, Sieber, Schimer, & Hacker, 1981). Löbl y col. (1994) extienden la aplicación de este diagrama a otros procesos PVD al identificar como parámetros relevantes del proceso la temperatura del sustrato y la energía con que los iones alcanzan el sustrato.

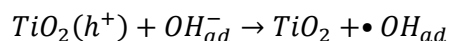
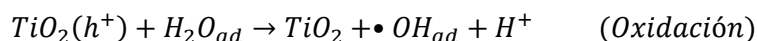
II.12. Fotocatálisis heterogénea con TiO_2

Se ha reportado que un material fotocatalítico como TiO_2 no muestra ningún efecto bactericida en la oscuridad, mientras que la luz por sí sola tiene una considerable eficacia antimicrobiana dependiendo de su longitud de onda. Sin embargo, la acción sinérgica del TiO_2 y la irradiación de la luz ha demostrado ser efectiva para la inactivación de microorganismos (Huang, Xiao, Huang, & Yuan, 1998).

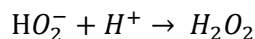
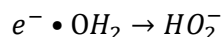
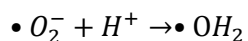
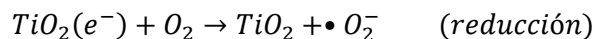
Cuando un fotón con una energía igual o mayor a la Energía de banda prohibida (E_{bg}) del semiconductor es absorbido por éste, un electrón (e^-) es promovido de la banda de valencia a la banda de conducción, generando un hueco (h^+) en la banda de valencia. Esto provoca la formación del par e^-/h^+ , desencadenando una serie de reacciones al mismo tiempo:



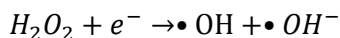
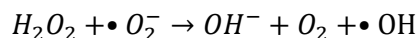
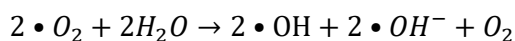
El hueco en la banda de valencia genera radicales hidroxilo cuando una molécula de agua es adsorbida (ad) en la superficie del catalizador o por oxidación de los iones oxidrilo.



Por otra parte, el electrón en la banda de conducción reduce el oxígeno para generar radicales superóxido que pueden ser parcialmente protonados.



En donde a partir del peróxido de hidrógeno y del radical superóxido se generan radicales libres mediante las siguientes ecuaciones:



Reacciones iniciadas por los electrones fotogenerados, que conducen a la formación de aniones superóxido ($\bullet O_2^-$), moléculas de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), radicales hidroxilo ($\bullet OH$), anión dióxido de hidrógeno (HO_2^-) y los radicales hidroperóxido ($\bullet HO_2$) (Banerjee, Gopal, Muraleedharan, Tyagi, & Raj, 2006).

II.13. Mecanismo de desinfección por fotocatalisis heterogénea con TiO_2

Cho y col. (2004) informaron que los radicales hidroxilo ($\bullet OH$) juegan el papel principal en la inactivación fotocatalítica de *E. coli*, ya que hubo una sorprendente correlación lineal entre la concentración de $\bullet OH$ y la tasa de degradación de *E. coli*. La contribución de los radicales $\bullet OH$ en la actividad se estimó agregando metanol (eliminador de $\bullet OH$) a la suspensión durante el tratamiento fotocatalítico. Yan y col. (2009) observaron una mejora significativa en la tasa de inactivación con la adición de H_2O_2 . Sin embargo, la supresión de la actividad con la adición de catalasa indicó que es el radical $\bullet OH$, el que desempeña el papel principal en el proceso de desactivación bacteriana fotocatalítica. El H_2O_2 , por otro lado, actúa como una fuente de radicales $\bullet OH$.

La principal especie responsable de la destrucción microbiana es el radical hidroxilo ($\bullet HO$) seguido del anión radical superóxido ($\bullet O_2^-$), el radical hidroperóxido ($\bullet HO_2$) y el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) (Malato, y otros, 2016).

El proceso de inactivación progresiva comienza con la interacción entre el microorganismo y las nanopartículas del catalizador, lo que resulta en el primer estrés oxidativo inducido hacia los componentes de la pared celular externa. El efecto biocida se expande hacia la membrana citoplasmática, lo que aumenta la permeabilidad celular y permite la salida de componentes intracelulares, lo que finalmente causa pérdida de viabilidad (Karunakaran, Vijayabalan, Manikandan, & Gomathisankar, 2011).

El cambio en la permeabilidad celular se confirma por una mayor fuga de iones, como la del potasio (K^+) en el ambiente externo de la célula (Venieri, y otros, 2014). Además, también se ha informado que la muerte celular se logra mediante la fotooxidación de la coenzima A (CoA), que inhibe el proceso de respiración (Vohra, Goswami, Deshpande, & Block, 2005). La producción masiva de radicales hidroxilo en el curso de la fotocatalisis supera cualquier mecanismo de protección de las células bacterianas, cuya densidad en la mezcla de reacción disminuye con el tiempo. La inactivación puede volverse lenta si las células activas restantes alcanzan los "escudos" de protección proporcionados por los metabolitos excretados de los destruidos o si tienen el potencial de expresar las estructuras y enzimas de la superficie celular (Vijay, y otros, 2013). El grado hasta el cual ocurre la permeabilidad celular varía entre los grupos bacterianos y se ve afectado por el grosor de la pared celular.

Los daños estructurales antes mencionados inducidos en condiciones de estrés están sujetos a restauración, de acuerdo con el potencial y las propiedades de cada microorganismo. Dado que los procesos fotocatalíticos no tienen acción residual, es de gran importancia verificar la durabilidad de la desinfección, ya que las especies oxidativas generadas tienen una vida media corta y puede ocurrir una reactivación microbiana.

La membrana celular es el objetivo principal de los oxidantes generados fotocatalíticamente en la actividad y el objetivo final de ROS es el material genético de los microorganismos y la formación de lesiones generales, si no se reparan, pueden distorsionar la hélice del ADN, interferir con la transcripción y replicación del ADN, y pueden conducir a mutaciones y muerte celular (Sinha & Häder, 2002). En la figura II.9. se muestra un ejemplo del proceso gradual de inactivación bacteriana a través de la fotocatalisis con catalizador en suspensión, elaborado por (Venieri & Mantzavinos, 2017).

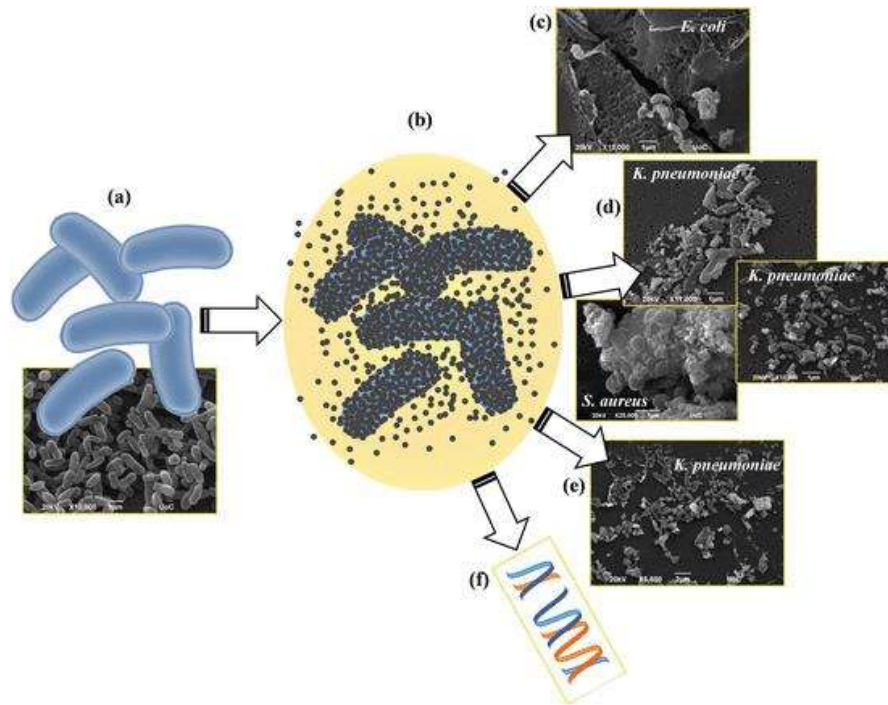


Figura II.9. (a) células bacterianas intactas; (b) interacción entre las nanopartículas de catalizador y la superficie bacteriana; (c) y (d) cambios morfológicos y deformación de células de *E. coli*, *K. pneumoniae* y *S. aureus* después del tratamiento fotocatalítico solar con *Titania* dopada con metal; (E) la fuga de componentes intracelulares - *K. pneumoniae* restos de cápsulas de polisacárido combinados con el material liberado de la célula después de la fotocatalisis solar con *Co-dopado TiO₂*; (f) lesiones en la estructura del ADN.

II.14. Técnicas de caracterización.

II.14.1. Microscopía electrónica de barrido y análisis de energía dispersiva de rayos X.

El Microscopio Electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite la observación y el análisis de toda clase de superficies. Las imágenes se obtienen por un sistema óptico electrónico. Se basa en el fenómeno que todo punto de la superficie de una muestra alcanzada por un haz de electrones de alta energía (20-30 keV) da origen a un conjunto de señales, como electrones secundarios, rayos X, electrones retrodispersados, cátodo luminiscencia y electrones Auger, que pueden ser detectadas independientemente, convertidas en pulsos electrónicos y luego ampliadas convenientemente (Ipohorski, 2003).

Adicionalmente, el microscopio tiene un detector de energía dispersiva (EDS) o EDX - Energy Dispersive X-Ray Analysis (análisis de energía dispersiva de rayos X) en donde los rayos X, recogidos por el EDX, son generados por la colisión entre un electrón externo y otro perteneciente a las capas más internas de los átomos que componen la muestra, lo que provoca la generación de una vacante electrónica (Figura II.10). Esa vacante es rápidamente ocupada por otro electrón de las capas más externas, y es dicha transición la responsable de la emisión de los rayos X cuya longitud de onda es característica de los elementos presentes en la muestra, y cuya intensidad es proporcional a la concentración relativa de cada uno de ellos.

- Si la transición se produce a la capa más interna se llama radiación tipo K.
- Si la transición ocurre a capas más externas, se denomina transición L, M, N, etc. en función de la naturaleza de los orbitales p, d, f, etc.

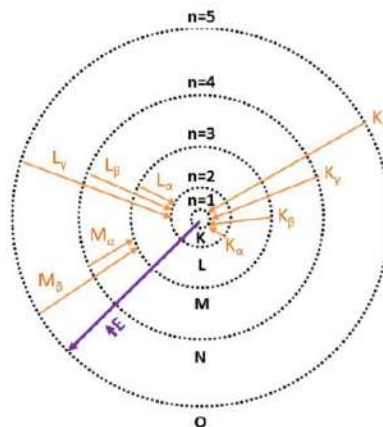


Figura II.10 Transiciones electrónicas que dan lugar a la emisión de rayos X detectados por el EDX. (Avadhanulu & Mulajkar, 2010)

II.14.2. Difracción de rayos X.

La difracción de rayos X (DRX) permite la identificación de las fases cristalinas sólidas, por ejemplo, materiales cerámicos, polímeros, metales, etc. Estos materiales pueden ser polvos, cristales, multicapas de películas, láminas, fibras, etc. La técnica de difracción de rayos X consiste en hacer incidir un haz de rayos X monocromático con una longitud de onda del orden de ångström (Å) sobre un sólido. Si el sólido posee fases cristalinas (orden atómico de largo alcance) se produce un efecto de interferencia constructiva de las ondas de rayos X dispersadas por cada átomo, que provocan un cambio en la amplitud máxima, que es registrada por los detectores (Figura II.11). Lo que resulta en un patrón de difracción característico de cada fase, que puede ser interpretado a partir de la Ley de Bragg con la siguiente ecuación (Albella, Cintas, Miranda, & Serratos, 1993).

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Aquí, d la distancia interplanar, θ el ángulo entre los rayos X incidentes y los planos de dispersión (siendo 2θ el ángulo formado por el haz incidente y el reflejado), n es del orden de reflexión ($n \in \{1, 2, 3, \dots\}$), y λ la longitud de onda de los rayos X incidentes ($K_{\alpha 1(\text{Cu})} = 1.540598 \text{ \AA}$) (Figura II.11).

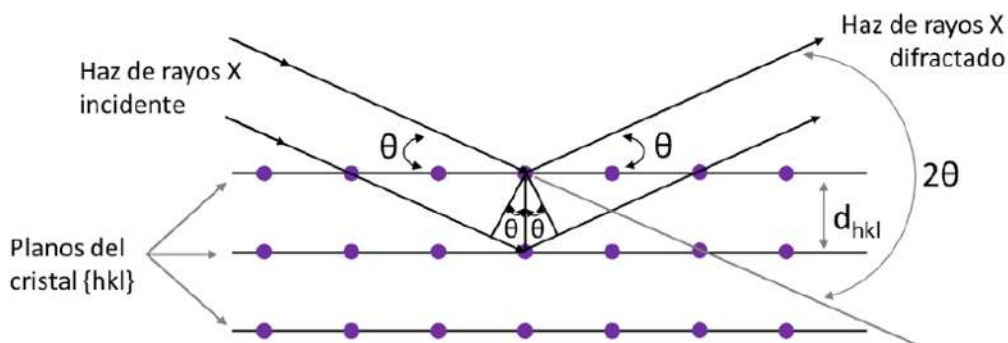


Figura II.11. Difracción de rayos X a través de un sólido cristalino (Albella, Cintas, Miranda, & Serratos, 1993)

Cuando la luz pasa por el cristal ($2d \sin \theta$) es un múltiplo de longitudes de onda en donde la interferencia constructiva ocurre y la intensidad difractada es obtenida. En general, la distancia interplanar es una función de los parámetros de la red (a, b, c), los ángulos (α, β, γ) definen la unidad de la celda y los índices de Miller (h, k, l) denotan una reflexión particular por lo que la geometría del cristal determina la posición de los picos en un difractograma patrón de rayos X. En general, cuando hay pocos picos en un difractograma patrón indica que el material es simétrico. Las intensidades difractadas asociadas a esos picos determinan el tipo y el orden de los átomos.

La radiación usada en un difractograma contiene diversas longitudes de onda indicadas como $K\alpha_1, K\alpha_2, K\beta$, y sus características dependen del material que genere los rayos X, por lo que al elegir una radiación hay que tomar en cuenta las características de la muestra a analizar (Yang, 2010).

Esta técnica permite obtener información de manera no destructiva de las fases presentes, proporción relativa de las mismas, orientaciones cristalinas preferenciales (textura cristalográfica), tensiones residuales, microdeformaciones, tamaño del cristalito y parámetro de red.

Atendiendo a la forma en la que se realiza el análisis, así como el movimiento relativo del tubo de rayos X y el detector, se pueden definir dos configuraciones:

- Bragg-Brentano: el haz incidente y el detector se colocan a igual distancia y ángulo con respecto al plano de la superficie de la muestra. El ángulo 2θ varía de forma continua (Figura II.12a).
- Incidencia rasante: el detector se sitúa paralelo a la superficie de la muestra para recoger el haz difractado por los planos de la red cristalina. El haz incidente se fija a un ángulo de incidencia, α , cuyo valor se encuentra entre 0.5° y 5° , de forma que cubre una gran área concreta de la muestra y penetra superficialmente. Al variar el ángulo de incidencia se modifica la profundidad de penetración de los rayos X, lo que permite analizar la presencia de diferentes capas de un recubrimiento con arquitectura multicapa o el crecimiento de óxidos cristalinos a distintas profundidades (Figura II.12b) (Corona, Aguilar, & Quintana, 2000) (Jazi, 2012) .

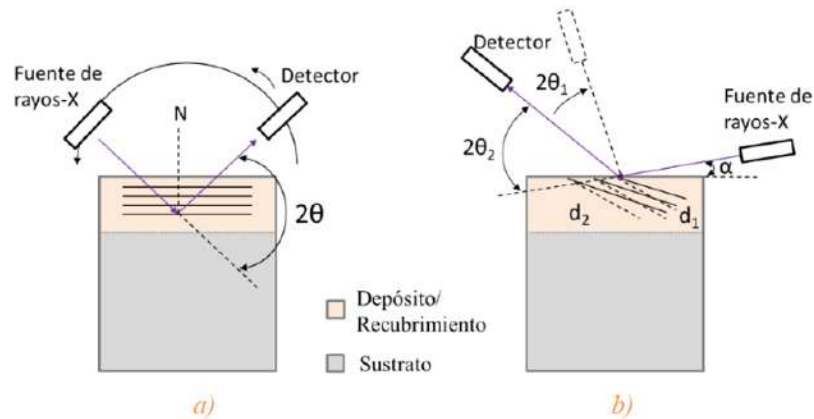


Figura II.12 Esquema del funcionamiento de la XRD en (a) Bragg-Brentano y (b) incidencia rasante (Corona, Aguilar, & Quintana, 2000) (Jazi, 2012)

II.14.3. Reflectancia difusa

La espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis es uno de los métodos más empleados para la determinación de la banda prohibida óptica de los materiales. En general, la excitación óptica de los electrones provoca un aumento de la absorbancia en las longitudes de onda correspondientes a la energía de activación de los electrones, lo que permite determinar la posición del borde de absorción. Para evaluar la banda prohibida óptica de los espectros de absorción, se aplica comúnmente la teoría de Kubelka-Munk (Kubelka & Munk, 1931). Esta teoría describe el comportamiento de la trayectoria de la luz a través de un medio dispersante en función de los coeficientes de dispersión (S) y absorción (k):

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{k}{S} = \alpha$$

Aquí:

- $F(R)$ es la función de Kubelka-Munk correspondiente a la absorbancia,
- R es la reflectancia difusa absoluta en cada longitud de onda de una muestra infinitamente gruesa referida a un patrón no absorbente,
- k es el coeficiente de absorción,
- S es el factor de dispersión,
- α es el coeficiente de absorción del material.

La aproximación $F(R_\infty) \sim \alpha$ se considera lo suficientemente precisa para evaluar la banda prohibida óptica de los semiconductores a partir de los espectros de reflectancia difusa.

La banda prohibida de energía generalmente se evalúa a partir de la representación de Tauc:

$$\alpha hv = B(hv - E_g)^n \quad \text{ó} \quad F(R) hv = B(hv - E_g)^n$$

Donde:

- h es la constante de Planck ($4.136 \times 10^{15} \text{ eV s}^{-1}$),
- B es una constante independiente de la energía,
- hv es la energía del fotón (eV),
- E_g es la energía de banda prohibida óptica (eV) y

n es una constante que determina el tipo de transición óptica:

- $n=2$ para transición indirecta permitida;
- $n=3$ para transiciones prohibidas indirectas;
- $n=1/2$ para la transición permitida directa; y
- $n=3/2$ para las transiciones prohibidas directas.

Los valores de E_g se pueden obtener de la extrapolación del ajuste de mínimos cuadrados lineales de $[F(R) hv]^{1/n}$ a cero, trazando $[F(R) hv]^{1/n}$ vs hv .

II.15. Contaminantes orgánicos persistentes

Los contaminantes orgánicos persistentes COP también conocidos por sus siglas en inglés POPs: persistent organic pollutants, son un conjunto de sustancias químicas que comparten cuatro características básicas: persistencia, bioacumulación, potencial de transporte a gran distancia en el medio y efectos adversos (Stockholm at 10: Chemical Challenges, 2011), además de ser una sustancia química que fue sintetizada artificialmente y que, generalmente, no ocurre en la naturaleza. Los COP son resistentes a la descomposición por medio de la luz solar natural (proceso conocido como fotodegradación), es decir, no se degradan fácilmente bajo irradiación solar. Algunos ejemplos de estos compuestos tipo COP son los pesticidas, los herbicidas, los colorantes tóxicos utilizados en la industria textil, los insecticidas organoclorados, entre otros. Los

COP son altamente tóxicos para nosotros los humanos y el medio ambiente, por lo que varios gobiernos del mundo han firmado el Convenio de Estocolmo, que entró en vigor en 2004 donde se establece eliminar doce COP prioritarios (Rodríguez García, 2017).

Los colorantes textiles requieren de especial atención, debido a que en su proceso utilizan colorantes con estructuras complejas y persistentes, como por ejemplo la rodamina B (RhB), el cual es un colorante catiónico de la clase de los xantenos, altamente soluble en agua y ha sido ampliamente usado como colorante textil y en productos alimenticios. También es un conocido trazador fluorescente y marcador biológico (Klut, Bisalputra, & Antia, 1988; Rani, Pitts, & Stewart, 2005; Rinne & Deacon, 1973; Sagoo & Jockusch, 2011). Debido a su amplio uso, su mecanismo de degradación ha sido estudiado previamente, conociéndose los productos de degradación (Wilhelm & Stephan, 2007; X. Zhao & Zhu, 2006) y puede ser fácilmente seguida mediante espectrofotometría. Su fluorescencia varía con cambios grandes de salinidad, pero no se ve afectado por el pH (5 a 10) y sí por la temperatura o los sólidos en suspensión. Es adsorbida por muchas sustancias. En la Figura II.13 se muestra la estructura química de la RhB, en donde resalta la presencia de grupos carboxílicos, amino y metilo

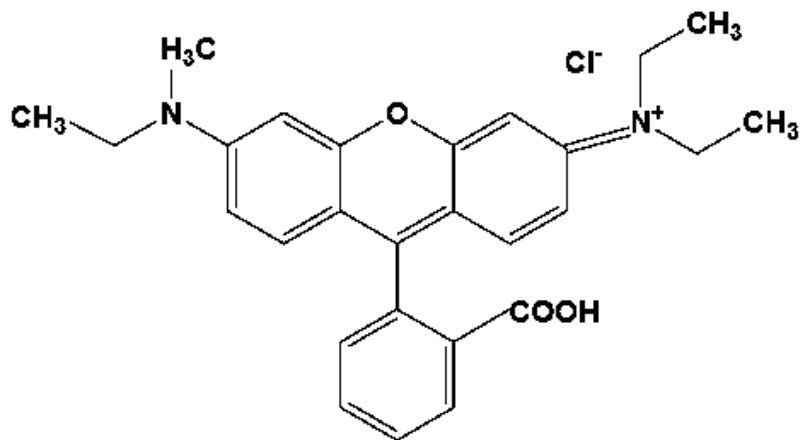


Figura II.13. Estructura química de RhB

III. Metodología

III.1. Materiales y métodos

III.1.1. Síntesis

III.1.1.1. *Deposición física de vapor (PVD) por arco catódico de TiO_2 sobre anillos raschig de borosilicato*

- Antes del proceso de recubrimiento

Los anillos raschig de borosilicato con un diámetro de 10mm y largo de 50mm (Figura III.2c) fueron sometidos a una limpieza por ultrasonido en el equipo Elmasonic X-tra (Figura III.1) con una frecuencia de operación de 45KHz en etanol durante 15 minutos.



Figura III.1 Baño ultrasónico Elmasonic X-tra

Después del secado de los anillos raschig se procedió con el montaje en el soporte giratorio. Para el montaje de cada anillo raschig de borosilicato se ocupó un portamuestras el cual es una pieza metálica tubular (Figura III.2a) y un cilindro de acero inoxidable de 4.8 mm de diámetro por 80 mm de largo (Figura III.2b) para sostener al anillo raschig como se muestra en la figura III.3.

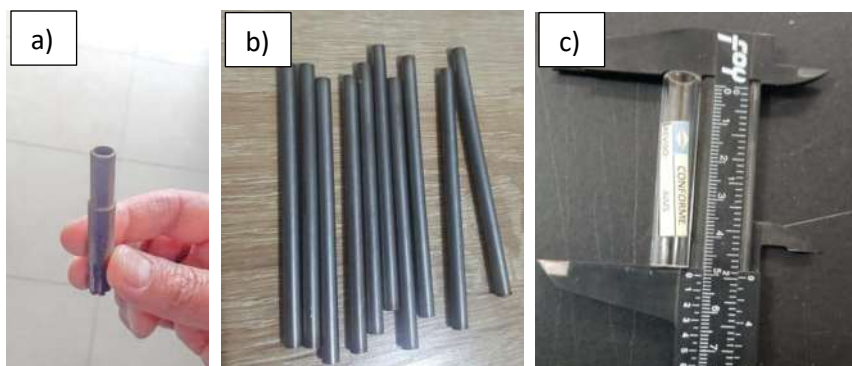


Figura III.2 a) Pieza metálica tubular, b) cilindro de acero inoxidable y c) anillo raschig de borosilicato



Figura III.3 Montaje de los anillos raschig sobre el soporte giratorio

Con los anillos raschig en el soporte giratorio, se procedió a introducirlo con ayuda de un elevador, el cual tiene rieles guía para el soporte. Se ajusto dentro de la cámara del equipo marca DOMINO Mini de OERLIKON donde se llevó a cabo el recubrimiento por Depositación física de Vapor.

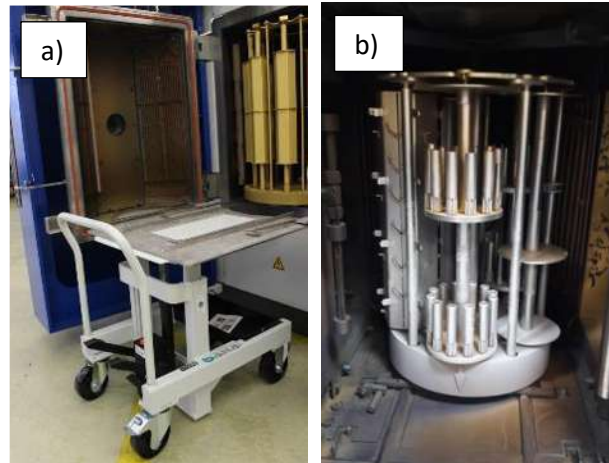


Figura III.4 a) Elevador y b) Soporte giratorio dentro de la Cámara de depósito



Figura III.5 Equipo PVD marca DOMINO Mini de OERLIKON.

- Secuencia de etapas en el proceso de recubrimiento

El proceso de recubrimiento se compone de múltiples procesos individuales (fases), además, cada etapa de proceso depende de una serie de parámetros.

Las fases pueden ser programadas fácilmente a través de la entrada del ordenador introduciendo los puntos de ajuste correspondientes.

Tras iniciar el programa, las fases se ejecutarán en la secuencia programada. El cambio de una fase a la siguiente se logra al alcanzar ciertos valores de proceso tales como:

- Presión
- Temperatura

- Tiempo

El proceso de recubrimiento se programó con la pantalla táctil y el teclado del sistema de PVD tipo METAPLAS.DOMINO MINI. El ciclo de recubrimiento se desarrolló en 37 etapas distribuidas en 6 fases, las cuales se presentan a continuación:

1) De la etapa 1 a 5 de la tabla III.1: Bombeado o Evacuación para alto vacío.

Una vez que se alcanza una presión de 2×10^{-4} mbar en cámara caliente, es decir, con agua caliente, se habilita el enfriamiento con agua fría, se continúa generando vacío y hasta alcanzar una presión de 4×10^{-5} mbar en la cámara se inicia con el control de la estanqueidad de vacío, el cual consiste en aumentar la presión en un tiempo de 2 minutos y así corroborar que no existan fugas.

2) De la etapa 6 a 10 de la tabla III.1: Pruebas de voltaje de BIAS (polarización).

Parámetros de polarización (Potencia, Voltaje y corriente). Cada etapa es de corto tiempo con 2 minutos. Se designa un punto de ajuste de 250V; esperar hasta que el valor de voltaje real iguale al valor de voltaje nominal (punto de ajuste). El valor actual de corriente deberá ser 0A en todo momento, si se muestra un valor de corriente de $I \neq 0A$, el alto voltaje deberá apagarse, la evacuación deberá ser interrumpida, la cámara ventilada y el error (conexión de la fuente de polarización a la cámara) se deberá corregir antes de repetir y/o continuar el test.

Tabla III.1 Condiciones de operación en las etapas 1 a 10 en el proceso de recubrimiento por PVD

No.	Cond. Presión [mbar]	Cond. Tiempo [min]	Bias DC [V]	Pulso/HF [KHz] Setp. Lev. Setp. Limit [A]	MB [pF]	Calentador IR [°C]	Flujo de Gas: M1 M2	Presión regulada	
1	2E-4	020							PVD
2	4E-5	040							PVD
3	1E0	002							PVD
4	4E-5	040							PVD
5		0.20							AEGD
6		002	0250V 000+ 0250V 5.0+ 1000						PVD
7		0.10							PVD
8		002	0250V 020*20/080 0250V 5.0+ 1000						PVD
9		002					010 278		PVD
10		002					030 100		PVD

3) De la etapa 11 a 14 de la tabla III.2: Calentamiento de las piezas de trabajo.

Las piezas de trabajo son calentadas por un calentador infrarrojo a 500°C (temperatura de todo el proceso). El calentamiento proporciona una limpieza adicional, evaporando la humedad residual de la superficie de las piezas. En esta etapa se enciende el sistema rotatorio para una distribución uniforme de la temperatura.

4) De la etapa 15 a 24 de la tabla III.2: Limpieza y activación de los anillos raschig.

Se utiliza el decapado con iones de Argón AEGD ("Arc Enhanced Glow Discharge" en español, es descarga luminiscente mejorada por arco) como proceso de limpieza simple pero efectivo. En el decapado AEGD se aceleran iones de argón positivos dirigidos hacia el soporte de sustrato negativo. Al chocar con la superficie de sustrato con fuertes energías de impacto, las superficies son limpiadas de polvo residual, óxidos y otras impurezas que podrían perjudicar la buena adhesión del recubrimiento. Se lleva a cabo a un voltaje de 250V con una frecuencia de 20/80 KHz y una corriente de 15A, el flujo de argón es de 270 sccm.

Tabla III.2 Condiciones de operación en las etapas 11 a 23 en el proceso de recubrimiento por PVD

No.	Cond. Presión [mbar]	Cond. Tiempo [min]	Bias DC [V]	Pulso /HF [KHz]	MB [pF]	Calenta-dor IR [°C]	Flujo de Gas: M1 M2	Presión regulada	
				Setp. Lev. Setp. Limit [A]					
11		010				500			PVD
12	4E-5	015							PVD
13		030				500			PVD
14	4e-5	015							PVD
15		0.20				500			AEGD
16		0.20	0050V 020*20/080 0050V 15.0+ 1000			500	270 270	1E-2	AEGD
17		0.20	0050V 020*20/080 0050V 15.0+ 1000			500	270 270	1E-2	AEGD
18		001	0050V 020*20/080 0050V 15.0+ 1000			500	270 270	1E-2	AEGD
19		001	0050V 020*20/080 0050V 15.0+ 1000			500	270 270	1E-2	AEGD
20		002	0050V 020*20/080 0050V 15.0+ 1000			500	270 270	1E-2	AEGD
21		002	0050V 020*20/080 0050V 15.0+ 1000			500	270 270	1E-2	AEGD
22		002	0150V 020*20/080 0150V 15.0+ 1000			500	270 270	1E-2	AEGD
23		030	0250V 020*20/080 0250V 15.0+ 1000			500	270 270	1E-2	AEGD
24		0.30				500			AEGD

5) De la etapa 25 a 34 de la tabla III.4: Proceso de recubrimiento

Durante el proceso de recubrimiento, en la superficie de los sustratos se produce una reacción entre los iones generados por los cátodos y los iones de un gas de proceso en este caso oxígeno(O₂) con una pureza de 99.998%. El gas argón con una pureza de 99.999% (con una presión ≤ 5x10⁻⁴ mbar) se utiliza para estabilizar mejor el arco eléctrico.

Los flujos de oxígeno y argón en el proceso de recubrimiento para cada uno de los 3 juegos de anillos raschig de borosilicato (cada juego contiene 11 anillos), se muestran en la tabla III.3.

Tabla III.3. Dimensiones de los anillos raschig y flujos de oxígeno y argón para cada juego de anillos durante el proceso de PVD

Medidas de anillos raschig de borosilicato	Flujos de oxígeno en el recubrimiento por PVD sobre anillos Raschig	Flujos de Argón en el recubrimiento por PVD sobre anillos Raschig
Diámetro 10mm, longitud 50mm y espesor de pared 1.5mm	60 sccm	440 sccm
	100 sccm	400 sccm
	100 sccm	300 sccm

Nota: sccm son centímetros cúbicos estándar por minuto

Se aplican los siguientes voltajes 40V,60V,30V y 80V, a una frecuencia de 20/80KHz y una corriente de 15A.

Durante los procesos de decapado por iones de argón AEGD y recubrimiento la rotación de las piezas a velocidad constante en diversos ejes es esencial para una lograr una limpieza uniforme en las muestras y obtener un grosor de recubrimiento uniforme, en la figura III.6 se aprecia un diagrama funcional de la Cámara PVD.

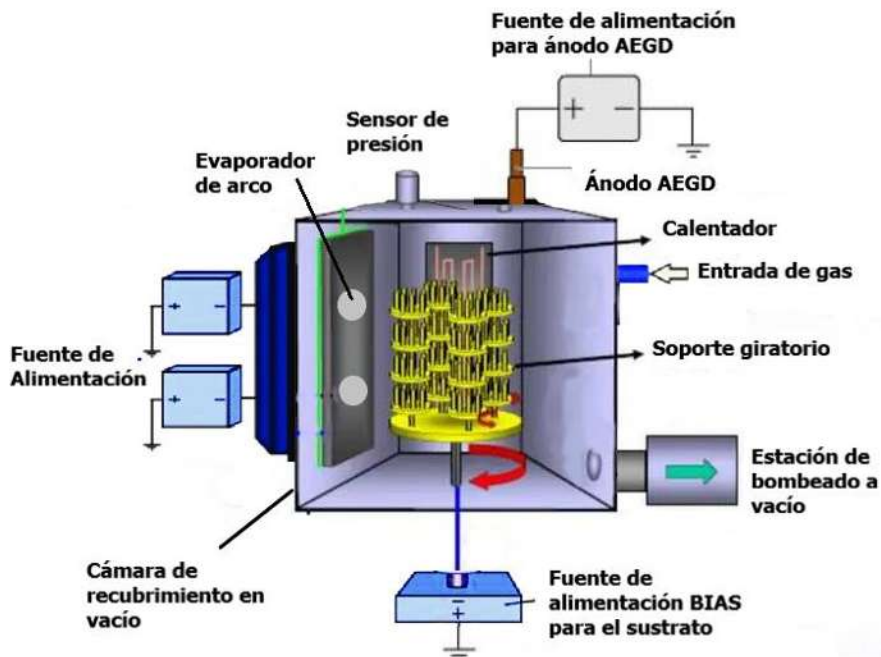


Figura III.6 Diagrama funcional de la cámara de recubrimiento PVD

6) De la etapa 35 a 37 de la tabla III.4: Enfriamiento de los sustratos y de la cámara de recubrimiento

Los soportes necesitan algún tiempo para enfriarse, lo cual aumenta el tiempo de enfriamiento y con ello la duración total del ciclo de proceso, en este caso el tiempo es de 90 minutos.

Tabla III.4 Condiciones de operación en las etapas 24 a 37 en el proceso de recubrimiento por PVD en este caso el flujo de argón es de 400 sccm y de oxígeno 100 sccm

No.	Cond. Presión [mbar]	Cond. Tiempo [min]	Bias DC [V]	Pulso /HF [KHz]	MB	Calenta - dor IR [°C]	Flujo de Gas: M1 M2	Presión regulada	
				Setp. Lev. Setp. Limit [A]	[pF]				
25		0.30				500	500 500	0.5E-2	PVD
26		0.3	0040V 000+ 0040V 15.0+ 1000			500	500 500	0.5E-2	PVD
27			0040V 080*20/080 0040V 15.0* 1000			500	500 500	0.5E-2	PVD
28			0060V 080*20/080 0060V 15.0* 1000			500	500 500	0.5E-2	PVD
29			0030V 080*20/080 0030V 15.0* 1000			500	480 020 480 020	0.5E-2	PVD
30			0030V 080*20/080 0030V 15.0* 1000			500	480 020 480 020	0.5E-2	PVD
31			0030V 080*20/080 0030V 15.0* 1000			500	460 040 460 040	0.5E-2	PVD
32			0030V 080*20/080 0030V 15.0* 1000			500	440 060 440 060	0.5E-2	PVD
33			0030V 080*20/080 0030V 15.0* 1000			500	420 080 420 080	0.5E-2	PVD
34			0080V 080*20/080 0080V 15.0* 1000			500	400 100 400 100	0.5E-2	PVD
35		060							PVD
36	1E-9	030							PVD
37	1E-9	0.10							PVD

En la tabla III.5 se resume el equipo y reactivos utilizados en el proceso de deposición física de vapor.

Tabla III.5. Material y reactivos para recubrimiento por PVD

Material, Equipo y reactivos para el recubrimiento de TiO ₂ por PVD	
Material y Equipo	Reactivos
Equipo marca DOMINO Mini de OERLIKON para PVD	Placa de Titanio de 99.99% de pureza
Baño de ultrasonido Elmasonic X-tra	Etanol
40 anillos raschig de borosilicato	Gas oxígeno con 99.998% de pureza
	Gas argón con 99.999% de pureza

III.1.1.2. Tratamiento térmico después de recubrimientos por PVD

Debido a que el recubrimiento por PVD de los anillos raschig no presentaba actividad, se realizó un tratamiento térmico esto para obtener una película de dióxido de titanio (TiO₂) sobre la superficie del recubrimiento de acuerdo con (Christensen, Curtis, Egerton, Kosa, & Tinlin, 2003) (Lopes, Montagnoli, & Bidoia, 2012). Los anillos raschig con el recubrimiento PVD se someten a un tratamiento térmico en un horno Lindberg Blue M marca Thermo Scientific (figura III.7) a 500°C por 2 horas, utilizando una rampa de calentamiento de 10°C/min, este tratamiento se realizó bajo condiciones estándar y atmosfera de aire de laboratorio. Posteriormente se realizó el análisis de difracción de rayos X (DRX) en incidencia normal e incidencia rasante mostrando los resultados en el siguiente capítulo.



Figura III.7 Horno de caja Lindberg Blue M marca Thermo Scientific

III.1.2. Estudio de la actividad catalítica del TiO₂ inmovilizado por PVD sobre anillos Raschig en la degradación de Rodamina B (RhB)

Después de la depositación de TiO₂ sobre los anillos se evaluó la actividad fotocatalítica de cada grupo de anillos raschig de borosilicato.

- Se prepararon soluciones estándar a concentraciones conocidas de rodamina B, con el fin de obtener una curva de calibración, tomando como referencia la longitud de onda de máxima absorción del colorante (554 nm). Por otra parte, para determinar la evolución de concentración del colorante en función del tiempo, se empleó el método espectrofotométrico, donde se analizaron muestras con distintos tiempos de irradiación utilizando un espectrofotómetro UV-Vis.
- Las reacciones de degradación fotocatalítica se llevaron a cabo en el reactor fotocatalítico mostrado en la figura III.11. Se usó una bomba de aire para introducir la aireación por la parte inferior durante las pruebas y una fuente de irradiación (una lámpara UV TecnoLite F20T8BLB de 20 W). Para cada análisis, se usaron soluciones con concentraciones de rodamina B de 10 ppm, 1 ppm y 0.5 ppm.
- Transcurridos 30 minutos en oscuridad, se encendió la lámpara y se tomaron alícuotas a diferentes intervalos de tiempo, las cuales fueron analizadas mediante un espectrofotómetro UV-Vis (Figura III.8). Los datos obtenidos fueron graficados para determinar el orden de reacción. Posteriormente, se calculan los parámetros cinéticos como la constante de velocidad de reacción y el tiempo de vida media. Esto, con la finalidad de evaluar la eficiencia fotocatalítica de cada juego de anillos recubiertos por TiO₂.



Figura III.8 Espectrofotómetro BK-UV1800 BIOBASE

En el sistema de reacción se llevará a cabo el siguiente arreglo experimental en la degradación de rodamina B:

- Utilización de TiO_2 inmovilizado en oscuridad.
- Utilización de lámpara de luz UV sin TiO_2 inmovilizado.
- Utilización de TiO_2 inmovilizado con lámpara de luz UV.
- En oscuridad y sin TiO_2 inmovilizado.

III.1.3. Caracterización del TiO_2 inmovilizado en anillos raschig

Los juegos de anillos se caracterizaron por:

- Microscopia electrónica de barrido (SEM) para el análisis superficial y morfología de las películas y espectrometría de dispersión de Energía de rayos X (EDS) para un análisis microelemental.
- Difracción de rayos X (DRX) para identificar las fases cristalinas en el recubrimiento.

III.1.4. Desinfección por fotocatalisis heterogénea

Preparación de agua sintética o suspensión bacteriana: Se tomó muestra del efluente de tratamiento secundario de la planta de GEA ambiental y el crecimiento bacteriano se realizó en medio de caldo MacConkey. Después de la incubación durante 24-48h a 35°C , las células bacterianas se transfirieron a tubos de centrífuga cónicos de polipropileno de 50 ml con tapas planas y se recolectaron por centrifugación (figura III.9) a 4,000 rpm durante 5 minutos a temperatura ambiente. El sobrenadante se descartó y el sedimento se resuspendió en solución fosfatada estéril o en solución salina normal de NaCl al 0.9%, a esta solución se le llamo solución madre microbiana (Zarei, Jamnejad, & Khajehali, 2014) se puede observar en la figura III.10.



Figura III.9 Centrífuga CENTRIFICIENT IV marca CRM Globe

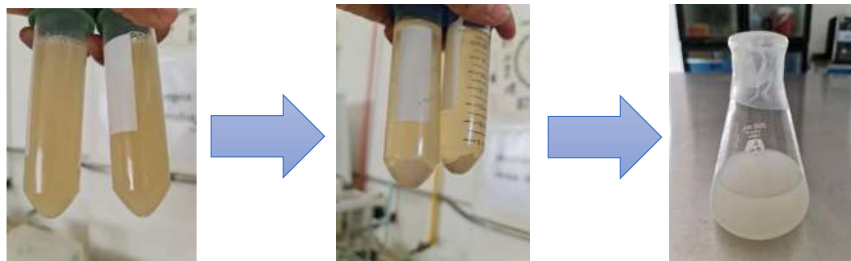


Figura III.10 Proceso de obtención de solución madre microbiana

Para obtener el agua sintética a utilizar en la desinfección fotocatalítica se resuspenden aproximadamente 20 ml de la solución madre microbiana en 2 L de agua destilada estéril y se mezcla por unos minutos con agitación magnética. Se hace una prueba de desinfección con agua sintética y posteriormente con un efluente de tratamiento secundario.

Se caracteriza el agua proveniente del tratamiento secundario realizando medición de pH, Conductividad y Temperatura, análisis de Demanda Química de Oxígeno (DQO), pruebas microbiológicas de Numero Mas Probable (NMP) para *coliformes fecales* (Anexo VII.5). Posteriormente se pasa el efluente de tratamiento secundario por el reactor tubular fotocatalítico, utilizando como fuente de radiación una lámpara de luz UV-A con longitud de onda corta comprendida entre los 315 y los 400 nm, para evaluar el porcentaje de eliminación de *coliformes fecales* del dióxido de titanio inmovilizado sobre anillos raschig, se caracteriza el agua al final del proceso midiendo pH, Conductividad y Temperatura, análisis de DQO, así como prueba microbiológica de NMP para *coliformes fecales*.

En el reactor propuesto (Fig. III.11) se realizan los siguientes ensayos en la eliminación de *coliformes fecales*:

- Utilización de TiO₂ inmovilizado en oscuridad.
- Utilización de lámpara de luz UV sin TiO₂ inmovilizado.
- Utilización de TiO₂ inmovilizado con lámpara de luz UV.
- En oscuridad y sin TiO₂ inmovilizado.

Tabla III.6. Material, equipo y reactivos para pruebas microbiológicas

Material, equipo y reactivos para las pruebas de desinfección por fotocátalisis heterogénea		
Material	Equipo	Reactivo
Cajas de Petri	Autoclave	Agua sintética
Asa de cultivo	Incubadora	Solución salina de NaCl al 0.9%
Tubos de ensaye	Potenciómetro de pH	Agua fosfatada
Reactor tubular	Conductímetro	Agua destilada
Campanas Durham	Lámpara UV de 20 W	Caldo MacConkey
Anillos raschig recubiertos con TiO ₂		Caldo verde brillante bilis
		Viales de digestión con reactivos para DQO de intervalo bajo y alto.

III.1.4.1. Reactor para prueba de degradación de colorante y desinfección

Su geometría corresponde a un cilindro de 90 cm de largo, con un diámetro de 3 ½" de policloruro de vinilo (PVC) y con una superficie reflejante de acero inoxidable. Con el fin de reflejar la luz hacia el interior del reactor y evitar pérdidas innecesarias para un mejor aprovechamiento de la luz UV. En el interior del reactor se tiene una lámpara UV-A TecnoLite F20T8BLB de 20 W que está dentro de un tubo de cuarzo de $D_{Ext}=3.2$ cm, espesor de pared de 0.2 cm y largo de 91.5 cm. Los anillos están sujetos a hilos de nylon de la tapa superior y se ubican el espacio libre entre el tubo de cuarzo y la superficie de acero inoxidable, por la parte inferior se tiene entrada de aire por medio de una bomba Elite 799. En la figura III.11 se muestra la imagen del reactor. El reactor opera en modo batch con un volumen de 2.5 litros.



Figura III.11 Reactor con tapa superior donde se sujetarán los hilos de nylon con los anillos raschig, tubo de cuarzo y lámpara UV TecnoLite F20T8BLB

El reactor opera en modo batch debido a que se ha observado que el caudal en un reactor semicontinuo o continuo es una variable importante por considerar ya que afecta la eficiencia del proceso.

III.2. Diagrama de flujo

La figura III.5 presenta el diagrama de proceso que se lleva a cabo en este proyecto.

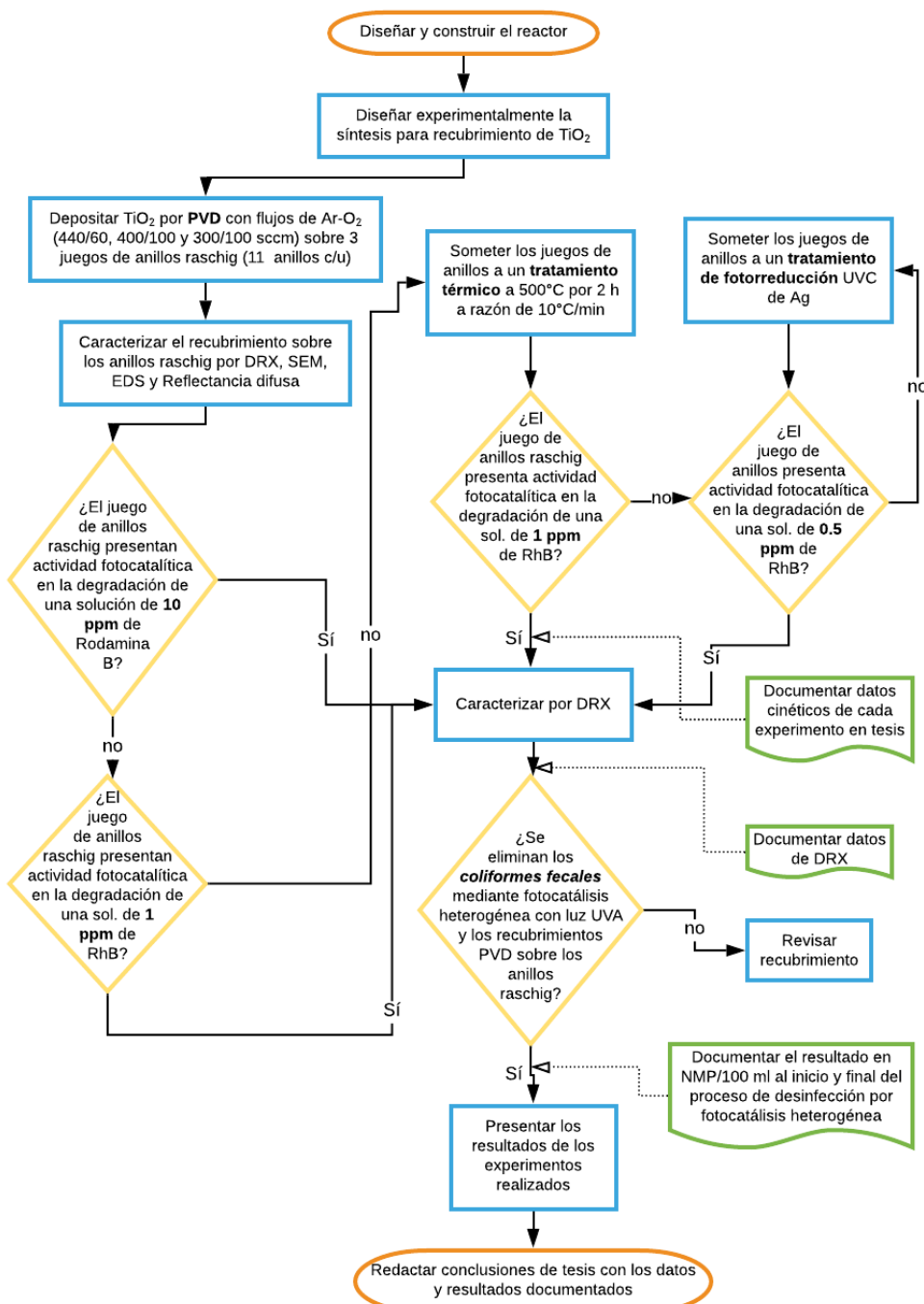


Figura III.12. Diagrama de flujo lógico del proyecto de Desinfección de efluente de tratamiento secundario por fotocátalisis heterogénea utilizando TiO_2 inmovilizado sobre anillos Raschig de borosilicato para la eliminación de coliformes fecales

IV. Resultados y discusión

En esta sección se recopilan los resultados de las diferentes técnicas de caracterización utilizadas, así como la evaluación de la actividad fotocatalítica en la degradación de rodamina B y en desinfección de agua residual y agua sintética.

IV.1. Caracterización de recubrimientos

Se presentan los resultados experimentales de los recubrimientos por depositación física de vapor con diferentes flujos de argón y oxígeno sobre anillos raschig de borosilicato. Para fines de caracterización se introdujo una placa de silicio en la depositación por PVD en las diferentes condiciones de flujo, esto con el fin de que sean más fáciles los análisis a realizar debido a la compleja geometría de los anillos, los resultados son muy aproximados a los recubrimientos sobre borosilicato.



Figura IV.1 Recubrimientos PVD en atmósfera de 440 sccm de Ar y 60 sccm de O_2



Figura IV.2 Recubrimientos PVD en atmósfera de 400 sccm de Ar y 100 sccm de O₂



Figura IV.3 Recubrimientos PVD en atmósfera de 300 sccm de Ar y 100 sccm de O₂

IV.1.1. Análisis de difracción de rayos X (DRX)

IV.1.1.1. Después del recubrimiento por PVD

La determinación de las fases cristalinas presentes en los anillos raschig tras la depositación física de vapor se realizó mediante el empleo de la técnica de difracción de rayos X (DRX) en modo de incidencia normal o Bragg-Brentano usando la radiación K α de un filamento de cobre con longitud de onda de 1.540593 Å y las condiciones de medición fueron óptica parallel beam, Omega de 1°, rango angular de 20° a 90° y un tamaño de paso de 0.02°.

La identificación de las fases se realizó comparando las posiciones angulares 2θ obtenidas en el difractograma con los estándares de difracción de la base de datos en el programa PANalytical X'Pert HighScore.

Los patrones de difracción de la figura IV.4 corresponden a los recubrimientos con flujos de argón y oxígeno 300/100, 400/100 y 440/60 donde se observa un pico de intensidad alta en ángulo $2\theta \approx 38^\circ$, se observa que disminuye la intensidad del pico conforme aumenta el flujo de oxígeno y disminuye el flujo de argón. En la figura IV.5 se muestra el patrón de difracción del sustrato en este caso fue una placa de silicio para cada recubrimiento.

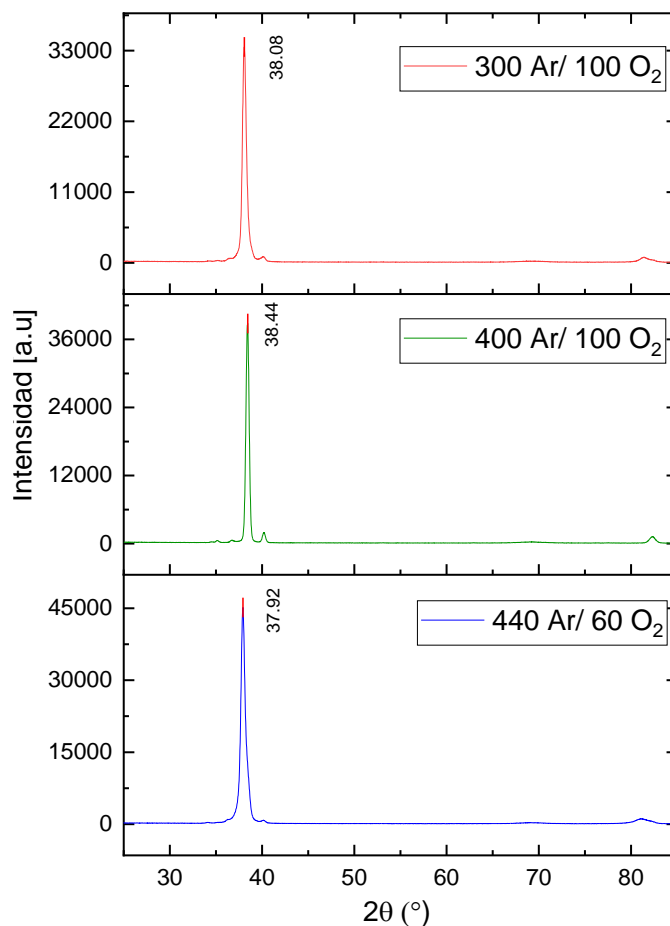


Figura IV.4 Difractogramas de los recubrimientos por PVD con diferentes flujos de argón y oxígeno

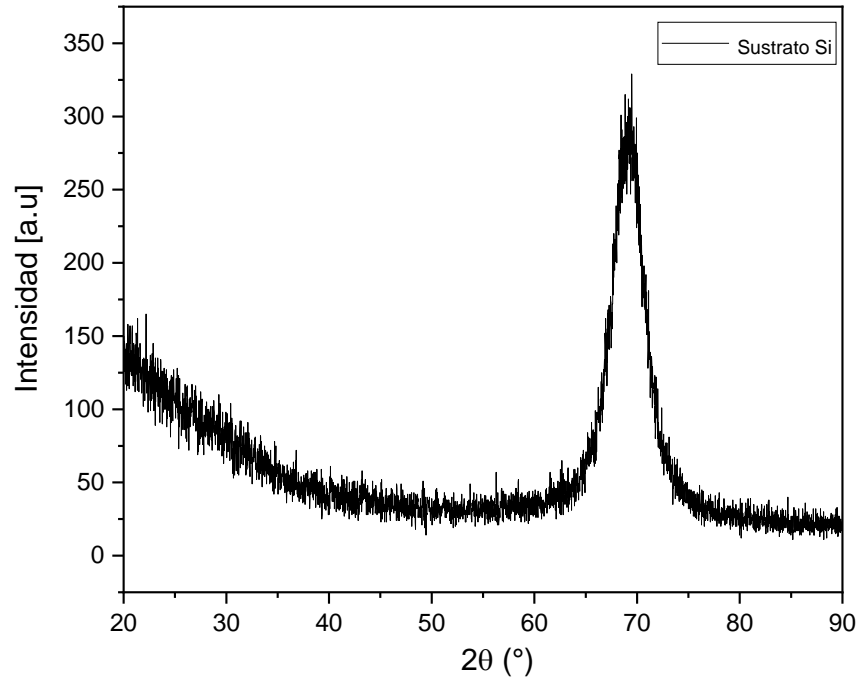


Figura IV.5 Diffractograma de sustrato de Silicio (Si)

En la figura IV.6 se muestran los picos de difracción obtenido del recubrimiento por PVD con flujos de argón y oxígeno de 400/100

Para una observación más clara de los picos de difracción, se realizó una gráfica tomando de ejemplo el recubrimiento PVD con flujos 400 Ar/100 O₂ donde se graficó en el eje Y la intensidad relativa (%). El patrón de difracción 400/100 coincide con picos de referencia del Titanio puro en fase α , la cual tiene una estructura hexagonal compacta (Ficha ICCD 00-044-1294) y la fase β con una microestructura cubica cúbica centrada en el cuerpo (BCC) (Ficha ICCD 00-044-1288).

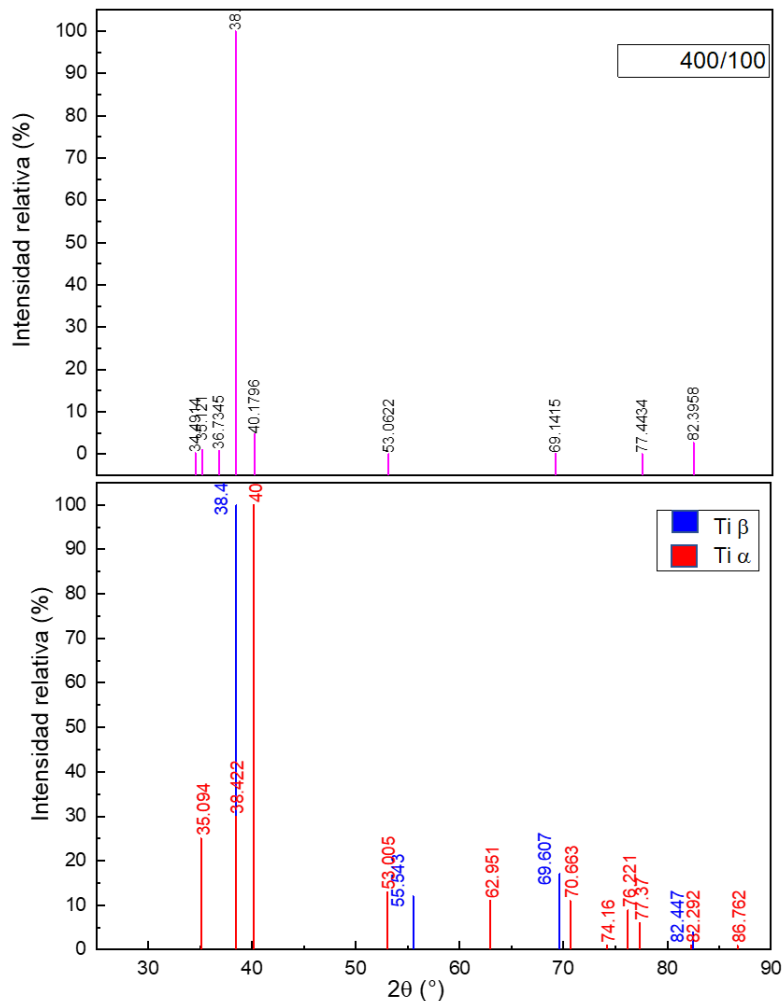


Figura IV.6 En la parte superior son los picos de difracción del recubrimiento con un flujo de argón de 400 sccm y 100 sccm de oxígeno, en la gráfica inferior son los picos correspondientes a Titanio puro fase α y β .

La tabla IV.1 muestra los planos cristalográficos de Titanio α y β correspondiente al ángulo en 2θ

Tabla IV.1 Planos cristalinos correspondientes a Titanio en fase alfa y beta

(°)2 θ Tia	Plano hkl	(°)2 θ Ti β	Plano hkl
35.094	(100)	38.482	(110)
38.422	(002)	69.607	(211)
40.171	(101)	82.447	(220)
53.005	(102)		
77.37	(201)		
82.292	(004)		

IV.1.1.2. Después de tratamiento térmico

- **Incidencia normal**

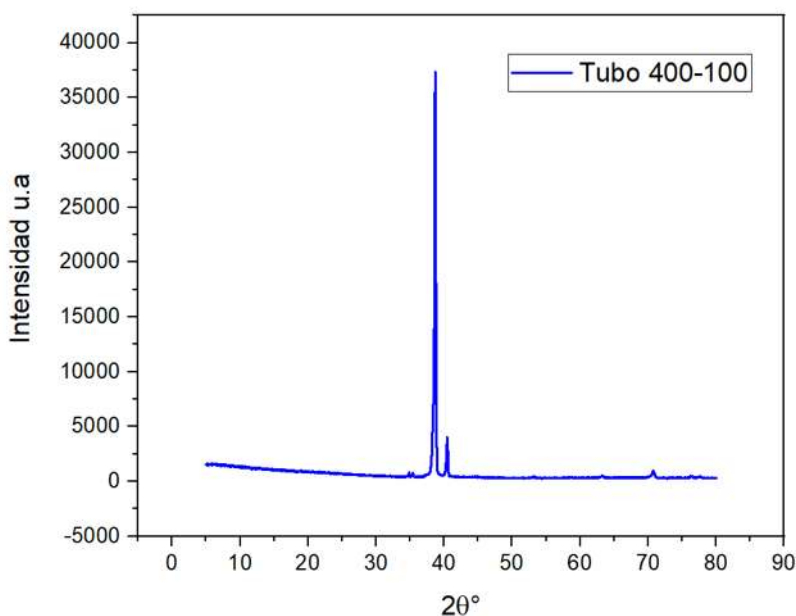


Figura IV.7 Difractograma de tubos de 400-100 después del tratamiento térmico

Después del tratamiento térmico del primer juego de anillos con flujos de argón/Oxígeno 400/100, se analizaron por difracción de rayos X por incidencia normal o Bragg-Brentano, en el difractograma (Figura IV.7) se sigue mostrando el pico de mayor intensidad en $\approx 38^\circ$, seguido de un pequeño pico en 40° y uno más pequeño en 70° , además se presentan otros picos más pequeños que no se pueden identificar correctamente.

- **Incidencia rasante**

Debido a que no se pudieron identificar las fases presentes por DRX de incidencia normal o Bragg-Brentano se procedió a realizar DRX con incidencia rasante a los recubrimientos PVD con tratamiento térmico a 500°C por 2h en las placas de silicio. En la figura IV.8 se observa cada uno de los difractogramas con las intensidades de las muestras con diferente flujo de argón-oxígeno. Mientras que en la figura IV.9 se observa la delgada capa de TiO_2 en fase rutilo producida térmicamente (Ficha ICCD 01-078-1510) y titanio puro en fase α (Ficha ICCD 00-044-1294). El pico en $\approx 70^\circ$ también puede ser del sustrato en este caso la placa de silicio como se muestra en la figura IV.5.

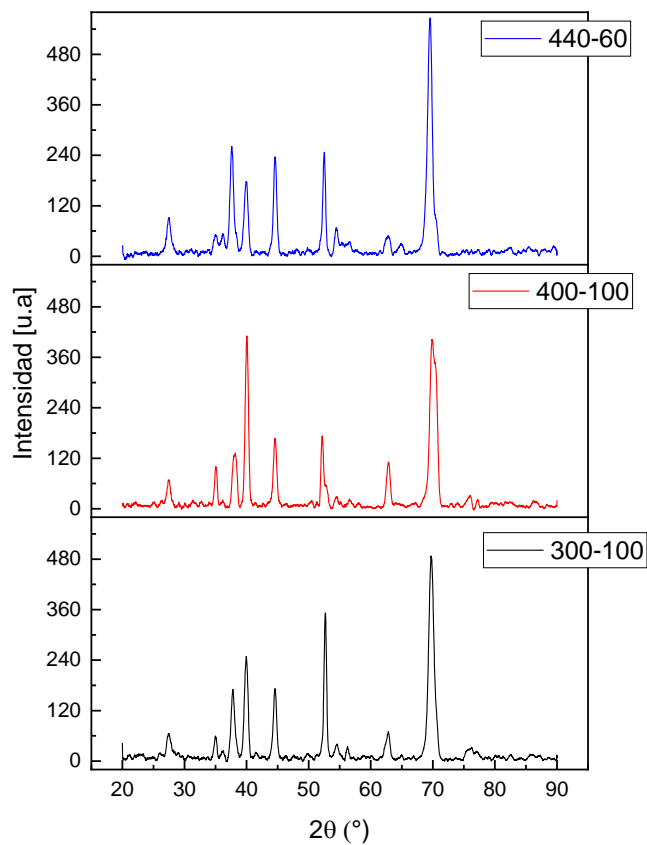


Figura IV.8 Difractogramas de los recubrimientos por PVD con diferentes flujos de argón/oxígeno + Tratamiento térmico a 500°C por 2h

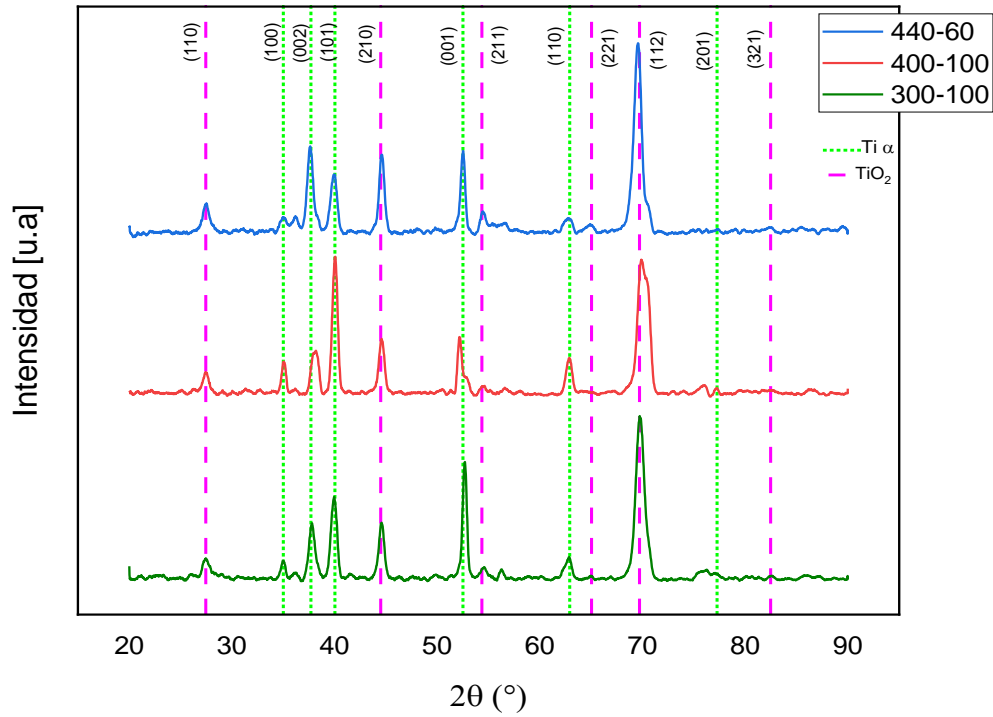


Figura IV.9 Difractograma de los recubrimientos PVD + tratamiento térmico con los picos característicos de $\text{Ti } \alpha$ y TiO_2 en fase rutilo

IV.1.2. Análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM)

En las figuras IV.10, IV.11 y IV.12 se muestran imágenes obtenidas por SEM de la sección transversal de los recubrimientos por PVD con diferentes flujos de argón y oxígeno. En cada una de las micrografías se observa la formación de un recubrimiento sobre la superficie del sustrato en este caso fue una placa de silicio. El espesor de cada recubrimiento se midió por SEM analizando la sección transversal y los resultados se presentan en la tabla IV.2.

Tabla IV.2 Espesores de recubrimientos por PVD

Recubrimiento con flujo de argón/ oxígeno en sccm	Espesor del recubrimiento en μm
440/60	1.33
400/100	1.18
300/100	1.20

Las imágenes muestran una superficie granular uniforme y la presencia de algunas macropartículas o microgotas de diversos tamaños, típicas de la deposición por arco.

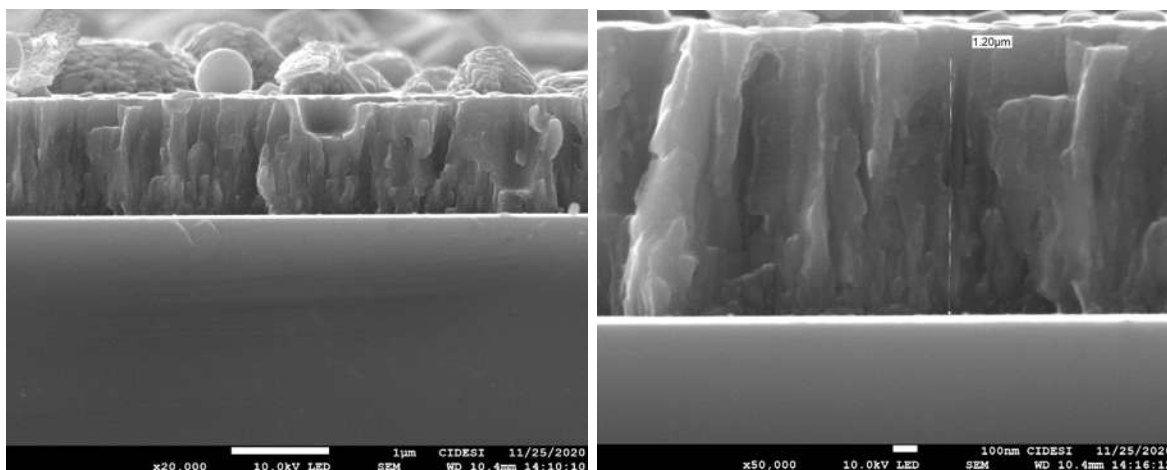


Figura IV.10 Micrografías de la sección transversal del recubrimiento PVD con flujo de argón y oxígeno 300/100

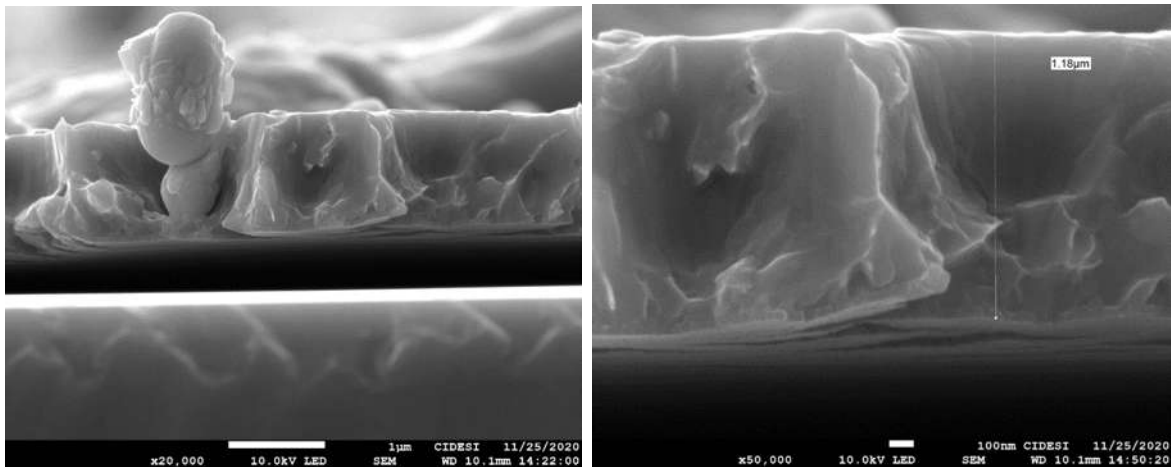


Figura IV.11 Micrografía de la sección transversal del recubrimiento PVD con flujo de argón y oxígeno 400/100

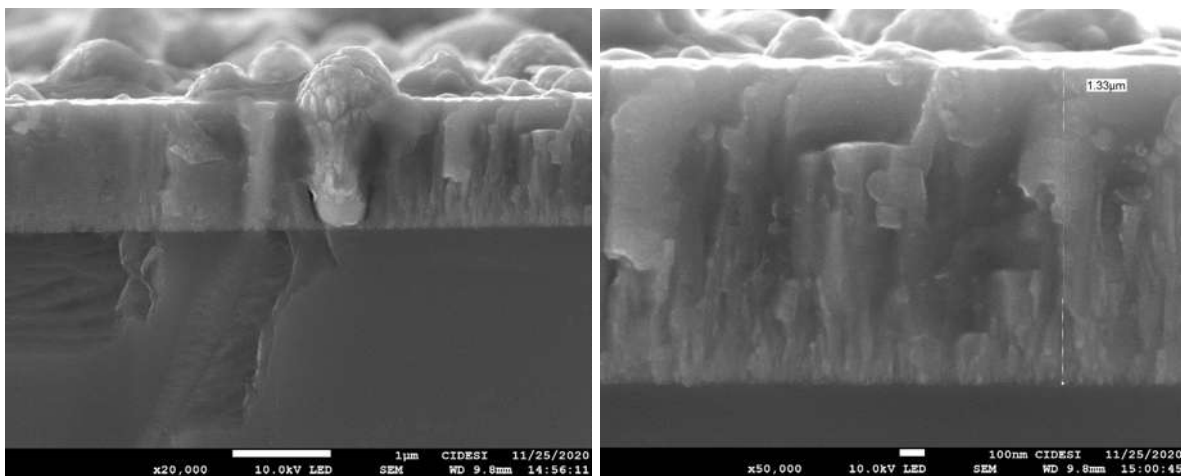


Figura IV.12 Micrografía de la sección transversal del recubrimiento PVD con flujo de argón y oxígeno 440/60

IV.1.3. Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS)

Para esta técnica se utilizó el microscopio electrónico de barrido con un detector de rayos X marca Oxford Instruments y el software AZtec.

Mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido se determinó el espesor de las capas de los recubrimientos analizando la sección transversal de las muestras, además de obtener el perfil de composición elemental en profundidad de cada condición tanto cualitativa como semicuantitativa por medio de un barrido lineal de la sección transversal de las muestras usando la técnica de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS). En las figuras IV.13, IV.14 y IV.15 se presentan las micrografías con los perfiles de composición, se

observa en el punto de 1.4 μm una capa más oscura la cual pertenece al sustrato de silicio y es en ese punto donde se tiene su concentración más alta, conforme el espesor se acerca a 0 μm su concentración decae. En el caso del oxígeno en el punto 1.4 μm su concentración es la más baja y conforme avanza hacia el punto de 0 μm su concentración aumenta. Mientras que para el Titanio en el punto de 1.4 μm su concentración es baja y conforme avanza hacia el punto de 0 μm su concentración aumenta, pero al final vuelve a caer, esto es debido a la presencia de una capa interna rica en titanio en la interfaz recubrimiento/sustrato debido a la evaporación preferencial del material desde el cátodo de Titanio de alta pureza en una etapa previa a la estabilización del plasma.

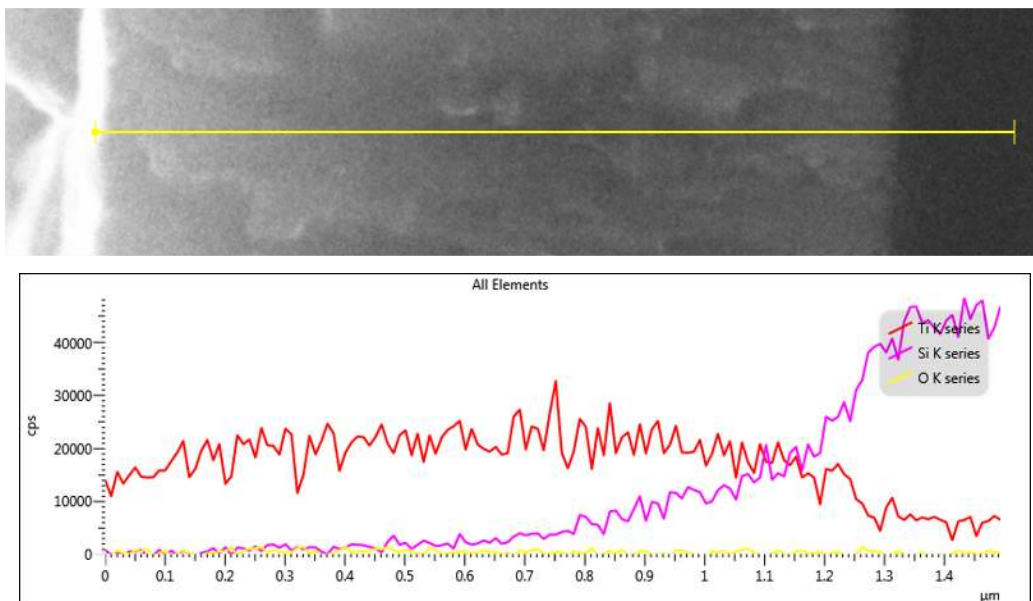


Figura IV.13 Análisis lineal por EDS donde se muestra la composición química semicuantitativa para recubrimiento con flujos 440 Ar/60 O₂

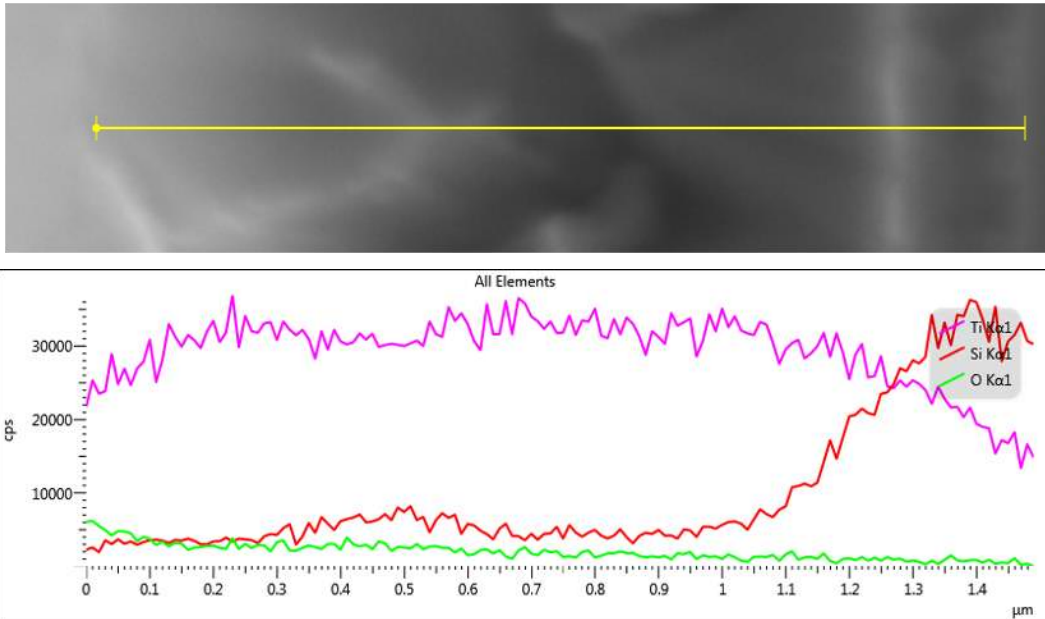


Figura IV.14 Análisis lineal por EDS donde se muestra la composición química semicuantitativa para recubrimiento con flujos 400 Ar/100 O₂

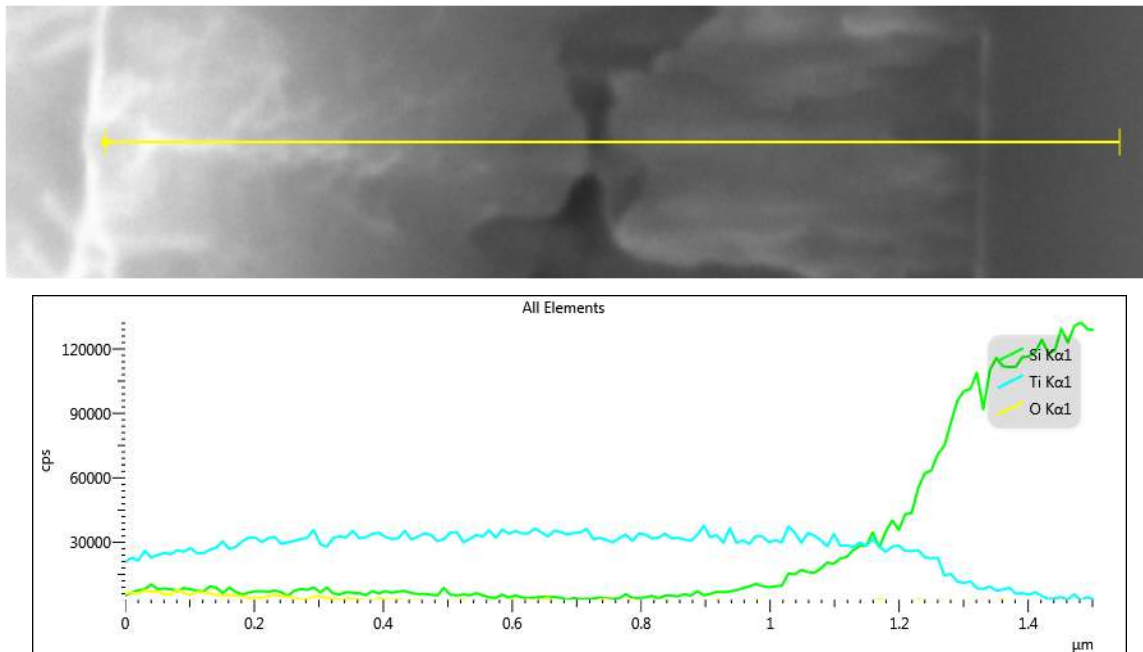


Figura IV.15 Análisis lineal por EDS donde se muestra la composición química semicuantitativa para recubrimiento con flujos 300 Ar/100 O₂

IV.1.4. Mapeo EDS

La combinación y superposición de mapas de elementos EDS en una imagen electrónica para crear una imagen informativa en color y así ver la distribución de elementos en los recubrimientos por PVD con las diferentes condiciones de flujo de argón y oxígeno se muestran en las figuras IV.16a, IV.17a y IV.18a.

El mapeo espectral trae los beneficios del análisis cualitativo automático en dos dimensiones para identificar elementos y mostrar sus distribuciones. Ahora vea cómo se distribuyen todos los elementos en una muestra. El mapeo en colores, donde el Si se ve de color rojo, el Titanio de color verde y el oxígeno de color naranja.

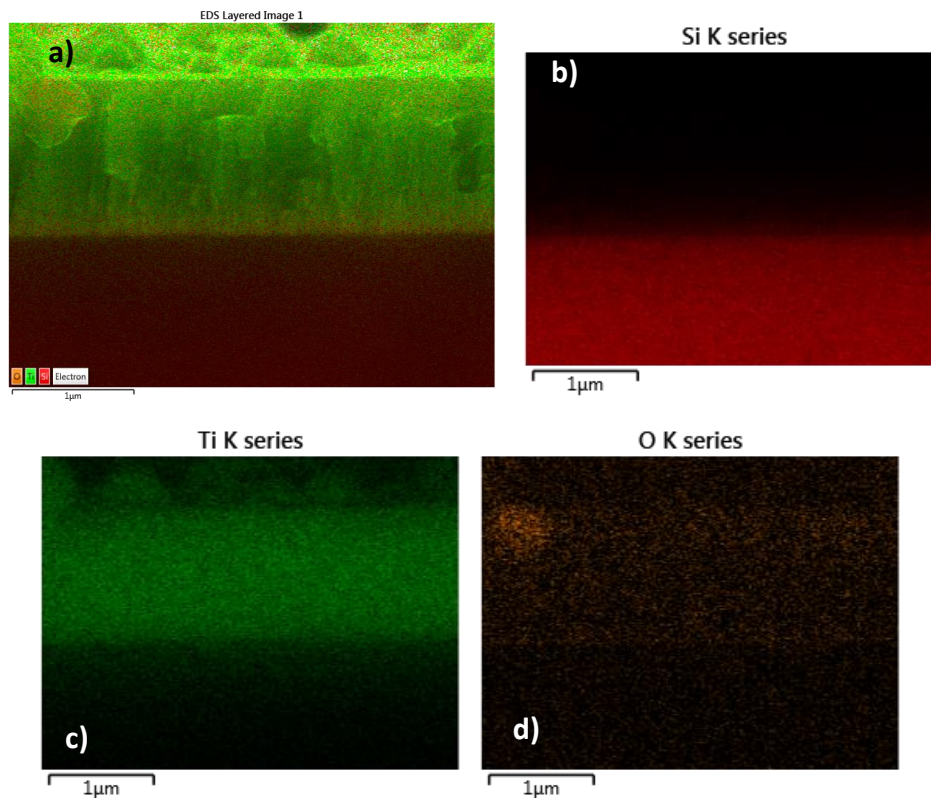


Figura IV.16 Mapeo por EDS en recubrimiento PVD con 440 Ar/ 60 O₂

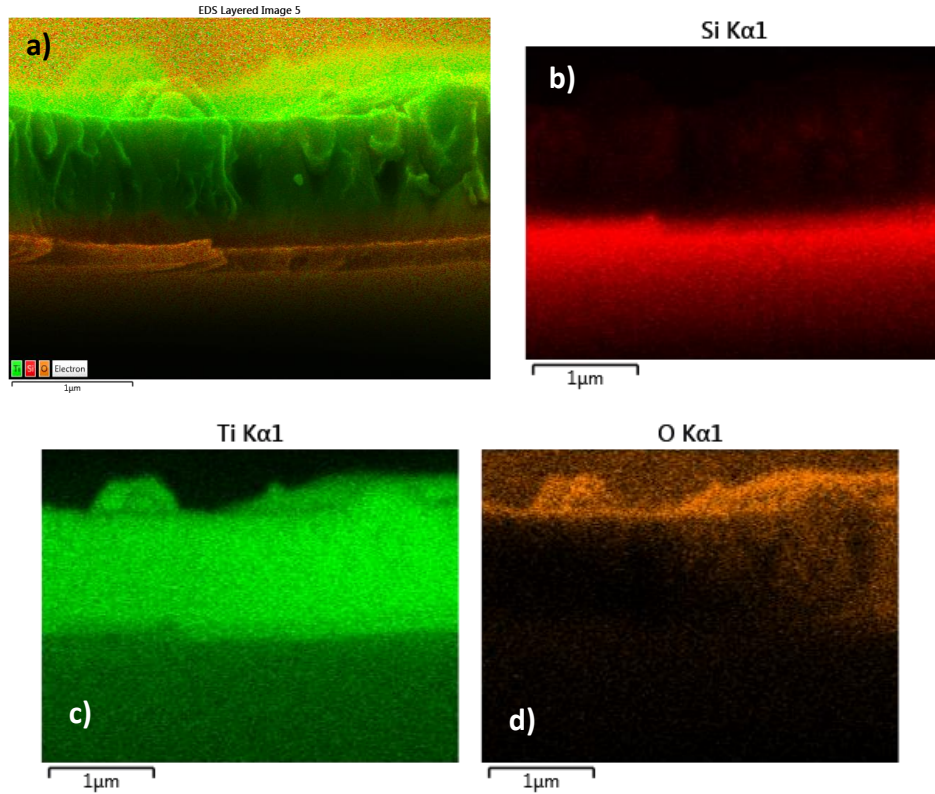


Figura IV.17 Mapeo por EDS en recubrimiento PVD con 400 Ar/ 100 O₂

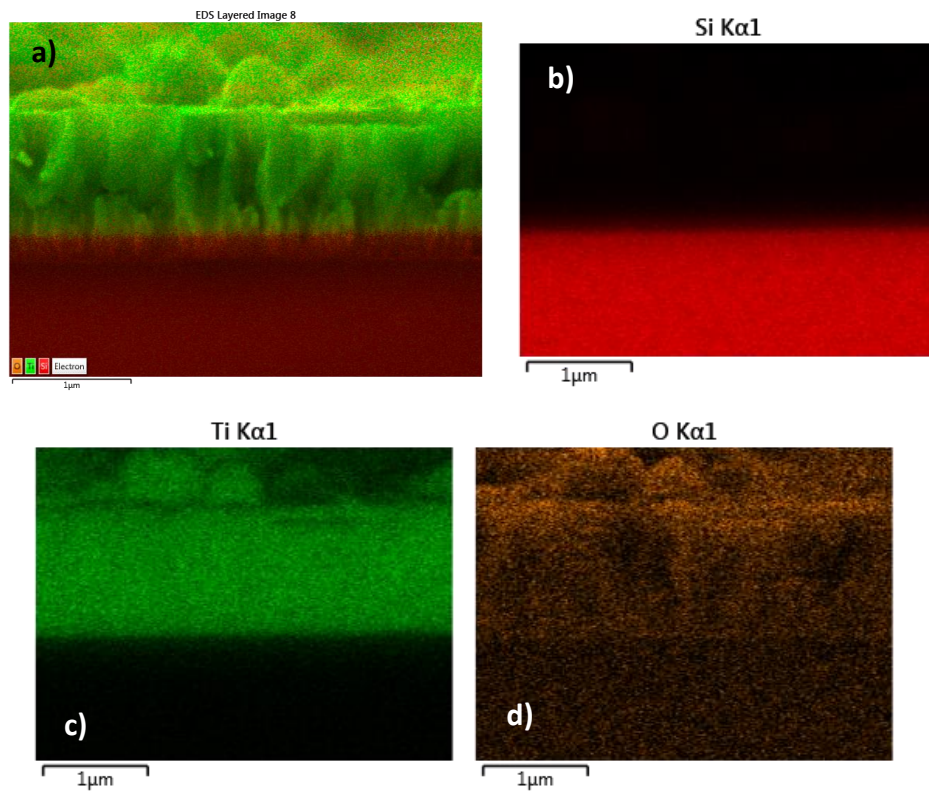


Figura IV.18 Mapeo por EDS en recubrimiento PVD con 300 Ar/ 100 O₂

IV.1.5. Espectros EDS del recubrimiento con flujos de 300 Ar /100 O₂
Cada espectro de la figura IV.19 indica el porcentaje en peso (%wt) de los elementos presentes en ese punto.

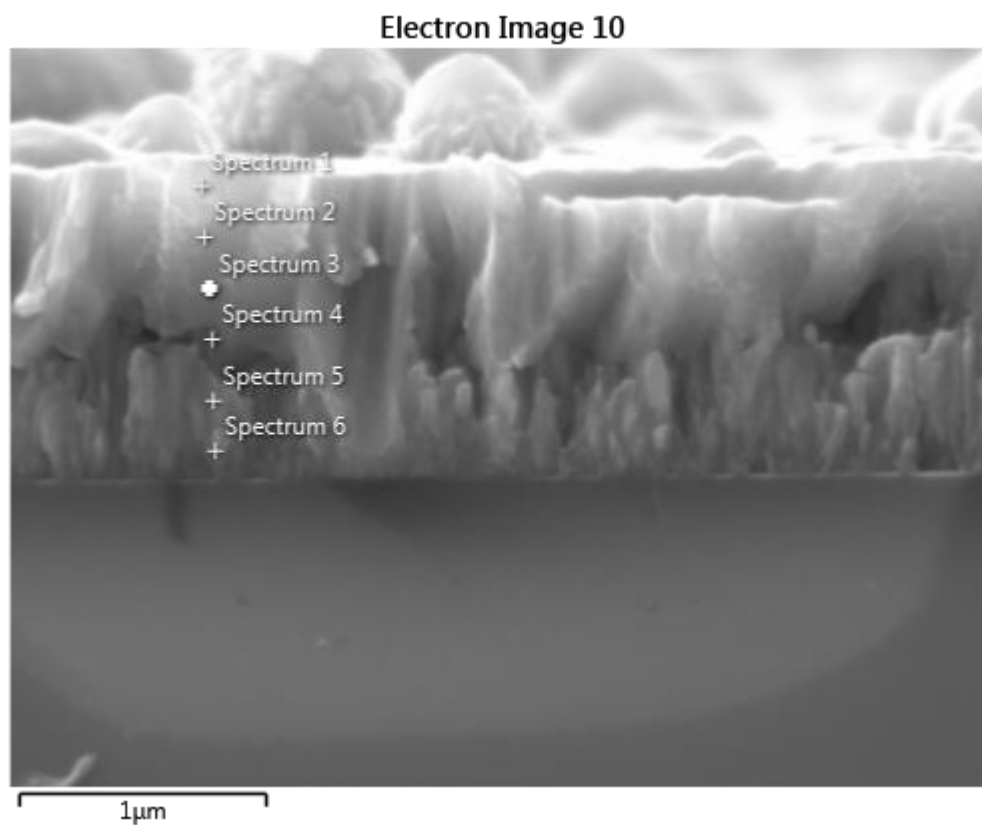


Figura IV.19 Micrografía con la localización de los espectros 1 a 6

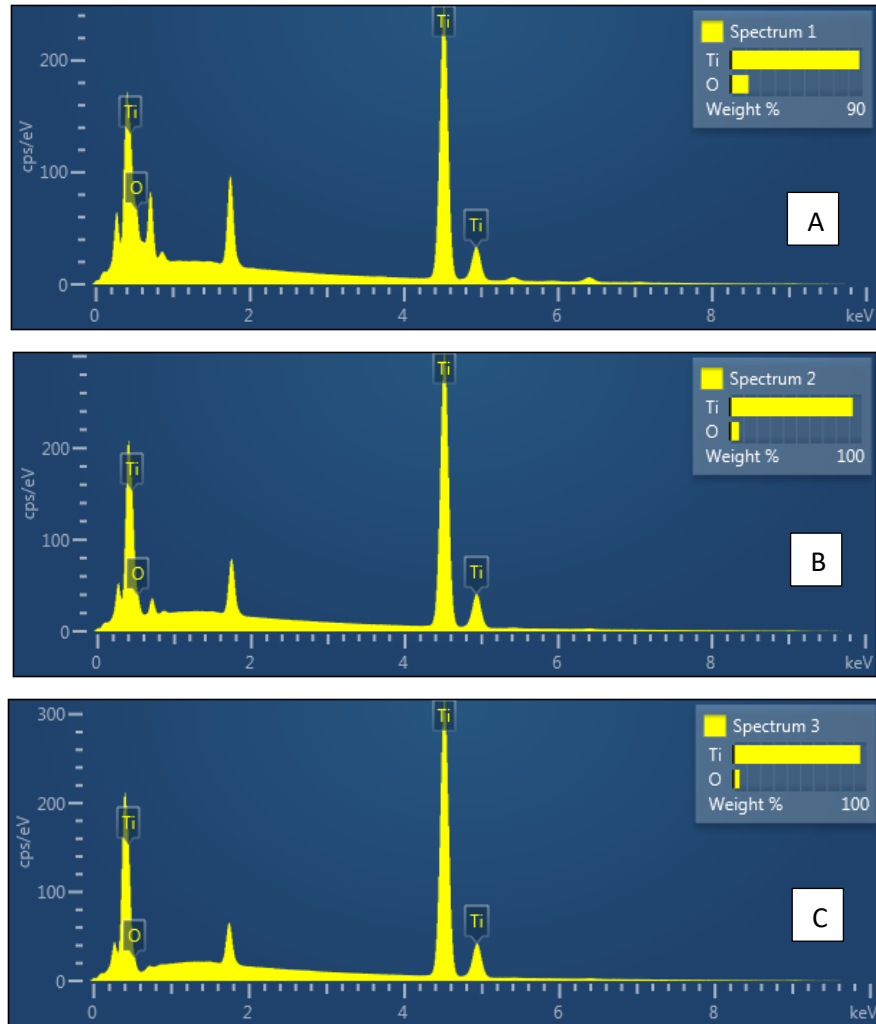


Figura IV.20 Espectros EDS a)1, b)2 y c)3 del recubrimiento PVD con flujo de 300 Ar/100 O₂

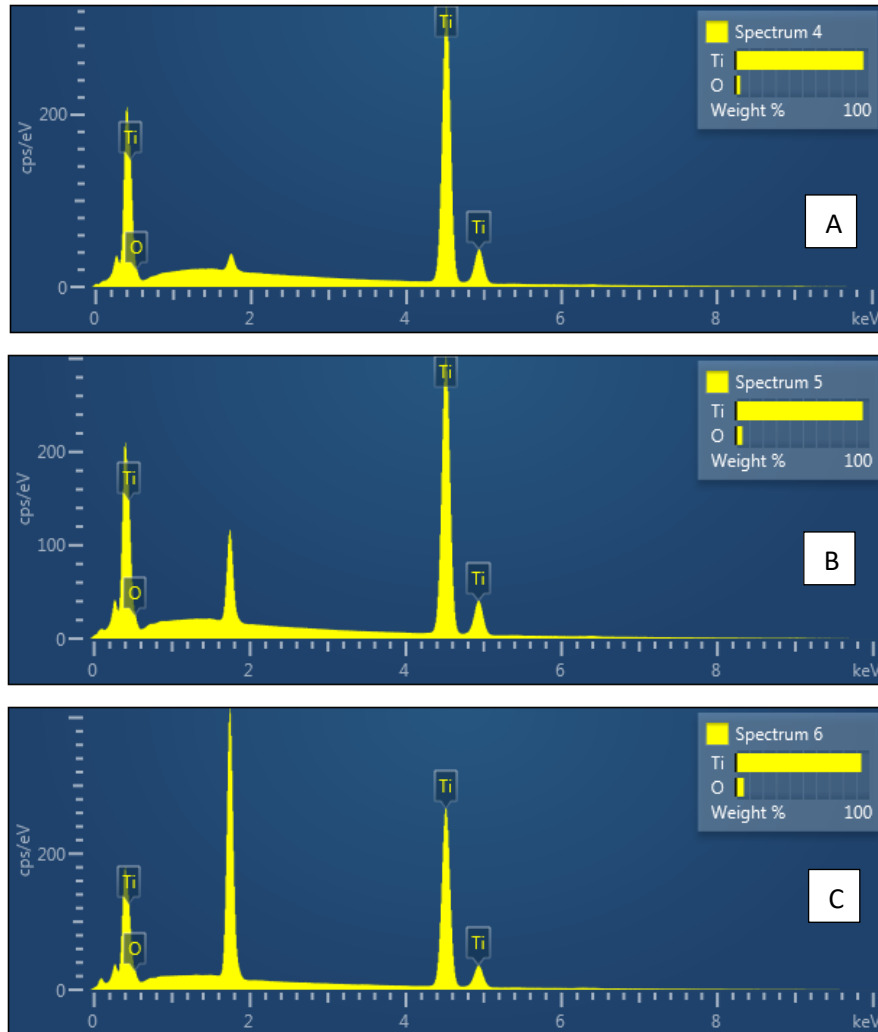


Figura IV.21 Espectros EDS a) 4, b) 5 y c) 6 del recubrimiento PVD con flujo de 300 Ar/100 O₂

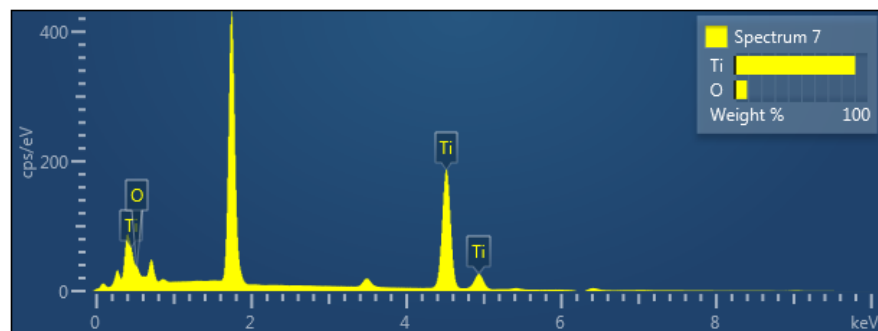


Figura IV.22 Espectro 7 EDS para todo el campo de visión de la figura IV.16, del recubrimiento PVD con flujo de 300 Ar/100 O₂

La composición elemental cuantitativa en porcentaje atómico (% at) y porcentaje en peso (%wt) se muestra en la tabla IV.3. Se observa que predomina la presencia de titanio en todos los espectros la cual consideramos es una capa de titanio puro que se observó por DRX. Sin embargo, en el espectro 1 la concentración de Ti disminuye y aumenta la concentración de oxígeno por lo cual se supone que en la superficie del recubrimiento se encuentre una capa muy delgada con una fórmula química TiO_x posiblemente TiO_2 o muy cercana a este.

Tabla IV.3 Espectros EDS con sus respectivos porcentajes de peso y atómico, recubrimientos 300Ar/100 O₂

Espectro	(% wt)		(% at)	
	O	Ti	O	Ti
1	12.17	87.83	29.32	70.68
2	6.86	93.14	18.07	81.93
3	4.58	95.42	12.56	87.44
4	3.66	96.34	10.21	89.79
5	4.89	95.11	13.34	86.66
6	5.99	94.01	16.01	83.99
7	9.28	90.72	23.44	76.56

IV.1.6. Espectroscopía UV vis por Reflectancia Difusa

IV.1.6.1. Después de tratamiento térmico

Los espectros de reflectancia difusa UV-vis de los recubrimientos PVD sobre las placas de silicio con diferentes flujos de argon-oxígeno y sometidas a tratamiento térmico a 500°C por 2h se muestran en la figura IV.23 en donde la región de absorción para el recubrimiento 300/100 va desde 200 nm a 300 nm, para el recubrimiento 400/100 la región de absorción es de 200 nm a 400 nm y para el recubrimiento 440/60 se observa la absorción en la región de 200 nm a ≈ 425 nm. Estas características satisfacen los requisitos básicos en donde los recubrimientos PVD no deben tener una fuerte capacidad de captación de luz cerca de la región de absorción del colorante en este caso Rodamina B que es en 554nm como se muestra en la figura IV.25.

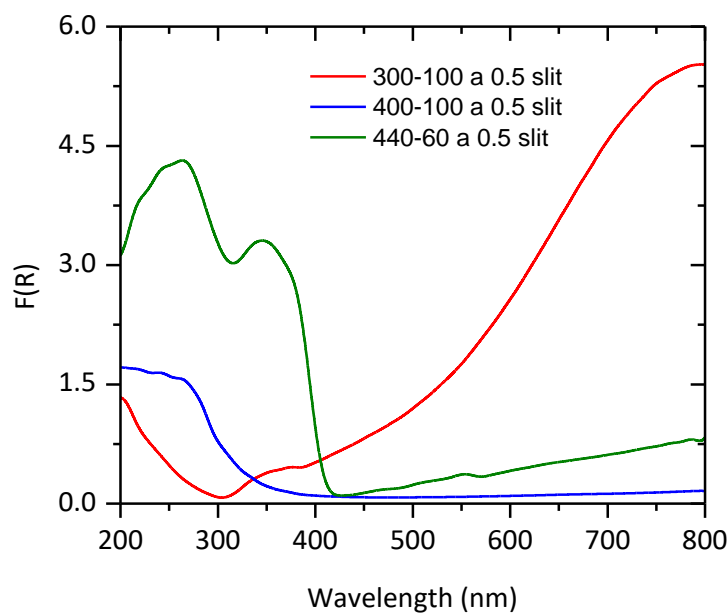


Figura IV.23. Gráfico de $F(R)$ "función de kubelka-Munk" obtenida de la reflectancia difusa UV-Vis frente a la longitud de onda de los diferentes recubrimientos

Con el fin de relacionar el espectro de reflectancia con la banda de energía prohibida del recubrimiento, es necesario emplear la función de Kubelka-Munk, descrita en la sección II.14.3. Para obtener el valor de la banda de energía prohibida se utiliza el procedimiento gráfico de Tauc, en el cual se relaciona la función de Kubelka-Munk y la energía del fotón: $h\nu$ expresada en eV, dicha gráfica se muestra en la figura IV.24, en ella se observa el valor de E_g para cada recubrimiento obtenido de la intersección de la recta tangente con el eje horizontal.

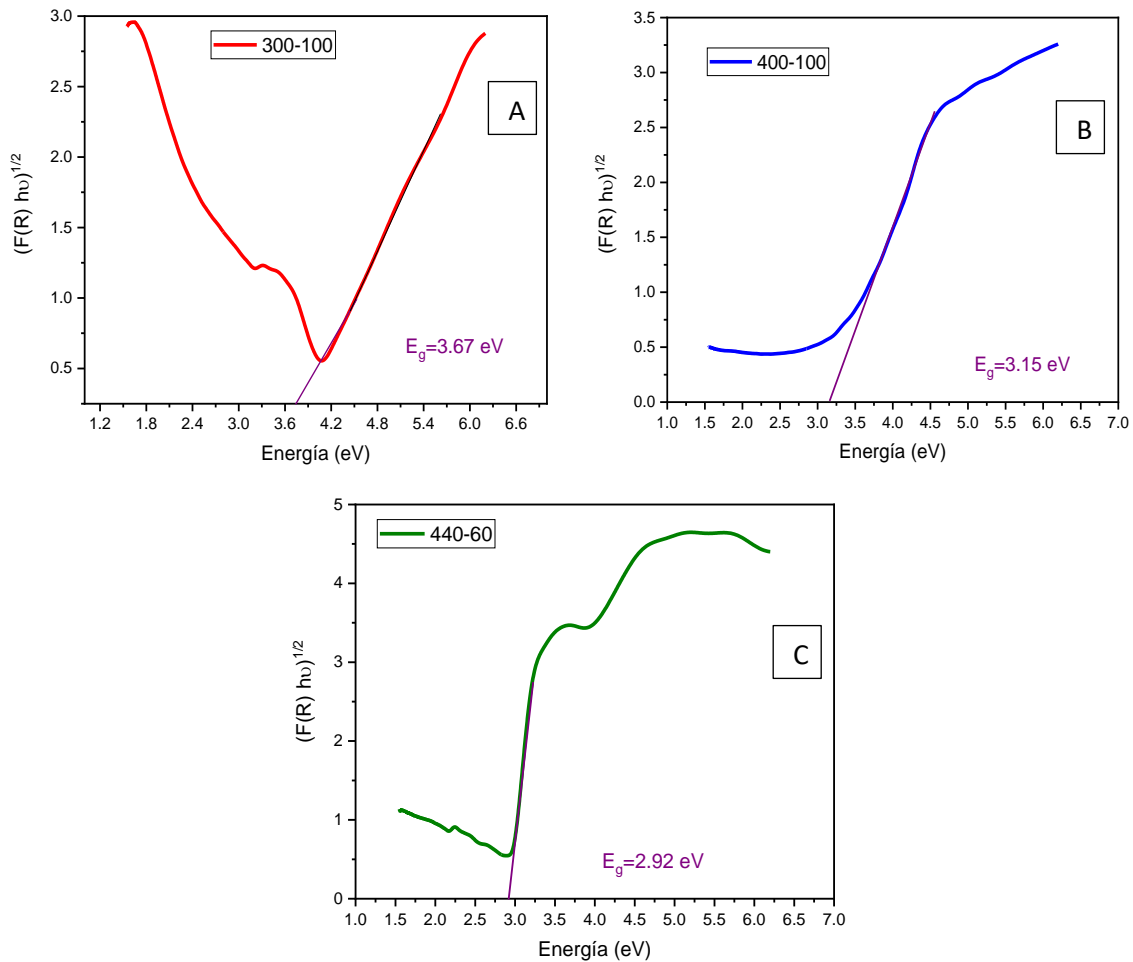


Figura IV.24. Diagramas de Tauc que permitieron calcular el E_g mediante la intersección de la tangente con el eje X. A) anillo con flujo de argón-oxígeno sccm 300-100, B) 400-100 y C) 440-60

En la tabla IV.4 se presentan los valores de E_g para cada recubrimiento, estos valores de banda prohibida indican que la longitud de onda máxima con energía suficiente para que pueda darse la transferencia de electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción es de 393 nm para 3.15 eV y 337.87 nm para 3.67 eV por lo que se espera que estas películas sean activadas bajo radiación ultravioleta tipo A (UVA) que va desde los 315 a 400 nm. Mientras que el recubrimiento 440/60 se activa con luz visible de 400 a 700 nm.

Tabla IV.4 Valores de E_g para cada recubrimiento

Muestras	N=2 transición indirecta permitida
	E_g (eV)
440-60	2.92
400-100	3.15
300-100	3.67

IV.1.7. Espectro de absorción

IV.1.7.1. Colorante

La figura IV.25 sirve para poder determinar la longitud de onda de máxima absorción de 554 nm en este caso para el colorante rodamina B.

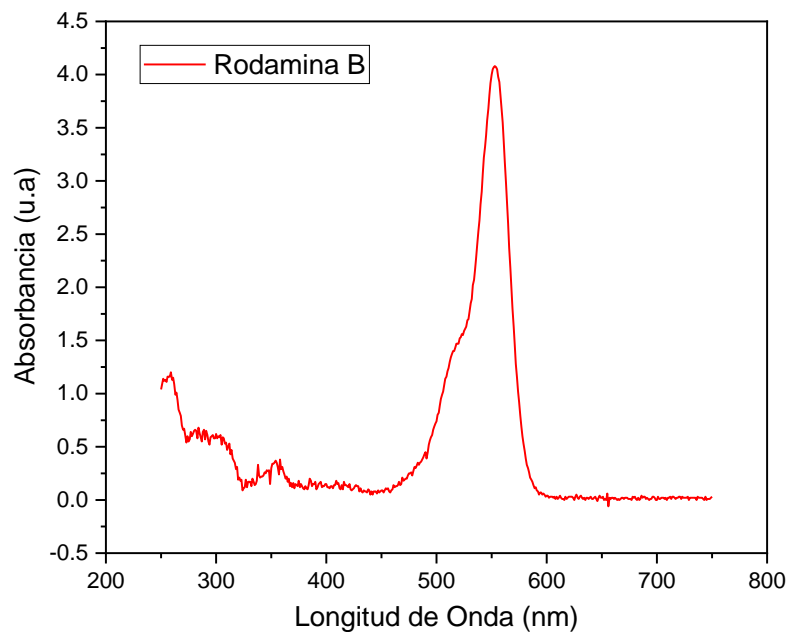


Figura IV.25. Espectro de absorbancia del colorante rodamina B

IV.2. Pruebas de degradación de rodamina B

IV.2.1. Curva de calibración

Una vez determinada la longitud de onda de máxima absorción del colorante rodamina B se realizó la curva de calibración. A partir de los valores de absorbancia de las muestras de colorante de concentración definida, se puede obtener la curva de calibración a una longitud de onda determinada, en este caso dicha longitud de onda fue de 554nm. El valor de la concentración de 0 ppm pertenece a la medida del blanco, que en este caso es agua destilada sin colorante. En las figuras IV.26 y IV.27 se muestra un excelente coeficiente de correlación lineal en la recta de regresión lineal de los datos obtenidos en la curva de calibración. La ecuación de la recta (pendiente y ordenada) se utilizó para conocer la concentración del colorante durante la degradación.

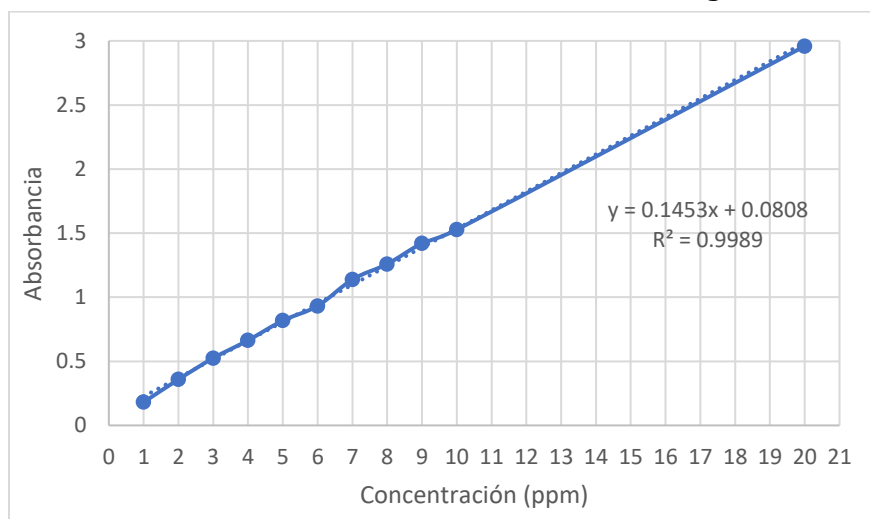


Figura IV.26 Curva de calibración de Rodamina B en longitud de onda de máxima absorción 554nm, concentración 20 ppm a 1 ppm

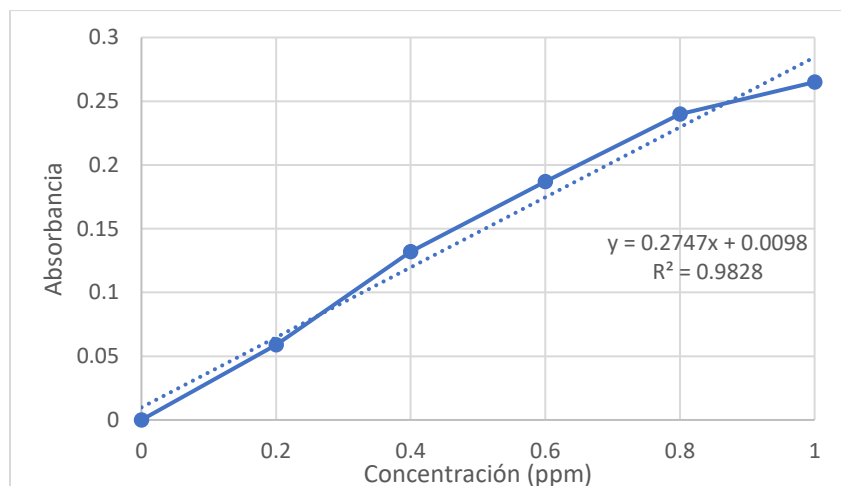


Figura IV.27 Curva de calibración de rodamina B en longitud de onda de máxima absorción 554 nm, concentración 1 ppm a 0 ppm

IV.2.2. Degradación de Rodamina B

En la figura IV.28 se utilizó en cada experimento un volumen de 2.5 litros de una solución de 10 ppm de colorante rodamina B, la irradiación fue de una lámpara UVA de 20 W. La cantidad de 0.091g de TiO_2 marca Sigma-Aldrich con número de referencia del producto 232033, el cual está en forma de polvo y la única fase presente es anatasa, se utilizó debido a que es la masa aproximada del recubrimiento en los 11 anillos (ver anexo VI.1), fue la única que degradó el 100% del colorante en un tiempo de 4 horas. Los recubrimientos 300/100, 400/100 y la lámpara UVA encendida sin anillos (Fotólisis) no degradaron la solución de rodamina B. En todos los experimentos los primeros 30 minutos fueron en oscuridad.

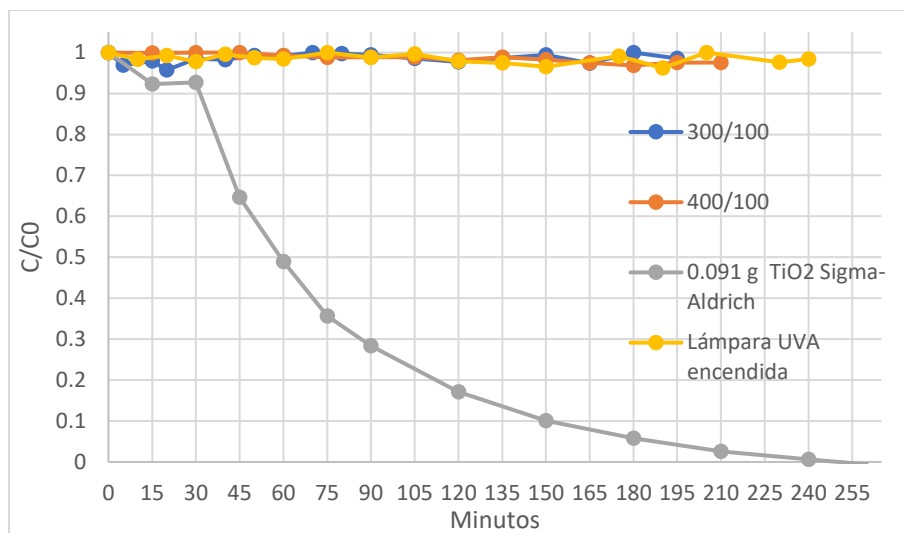


Figura IV.28 Cambio en la concentración de rodamina B respecto al tiempo en diferentes configuraciones. Recubrimiento PVD (2.5 L a 10 ppm de RhB)

Con los resultados de la figura IV.29 se consideró bajar la concentración de rodamina B en la solución a degradar, los resultados se muestran en la figura IV.30 con un volumen de 2.5 litros y una concentración de 1ppm. La cantidad 0.1g de TiO₂ degradó el 89.1% de rodamina B en 75 minutos donde los primeros 30 minutos en todos los experimentos se mantuvo en oscuridad. Los recubrimientos PVD de 300/100, 400/100 y 440/60, así como la lámpara encendida sin anillos (Fotólisis) no degradaron el colorante.

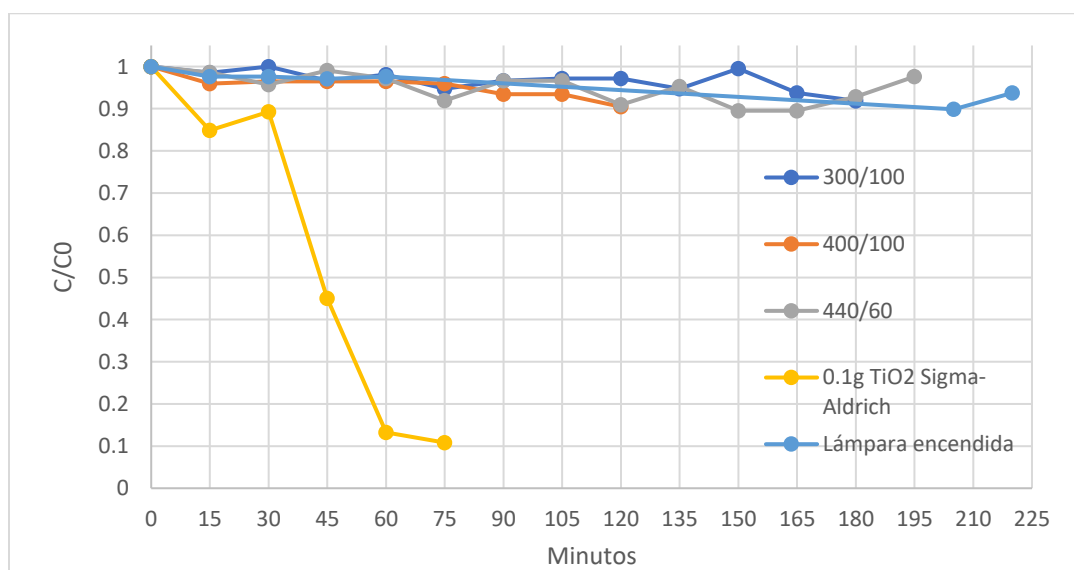


Figura IV.29 Cambio en la concentración de rodamina B respecto al tiempo en diferentes configuraciones. Recubrimiento PVD (2.5 L a 1 ppm de RhB)

Debido a que no se encontró una actividad fotocatalítica en los recubrimientos PVD en la degradación de rodamina B, se procedió a realizar un tratamiento térmico de 500°C y 2h. En la figura IV.30 se utilizó un volumen de 2L de solución a 1ppm de rodamina B con 8 anillos por recubrimiento, en donde el recubrimiento 400/100 tuvo una degradación del 8.72% y el recubrimiento 300/100 del 18.93% en un tiempo aproximado de 3h y 30 min. El recubrimiento 440/60 no se evaluó debido a que su energía de banda prohibida es de 2.92eV y por lo tanto este se activa en el espectro visible (mayor a 400nm). La cantidad de 0.066g de TiO₂ que es equivalente a la masa del recubrimiento de 8 anillos degradó el 86% en un tiempo de 75 minutos.

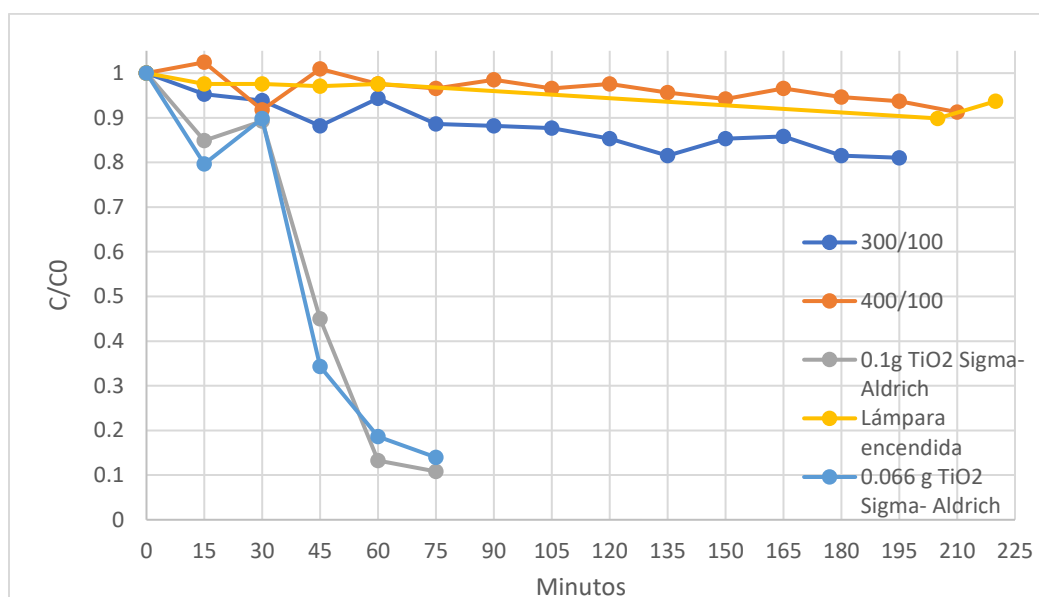


Figura IV.30 Cambio en la concentración de rodamina B respecto al tiempo en diferentes configuraciones. Recubrimiento PVD+ tratamiento térmico (2 L a 1 ppm de RhB)

En la figura IV.31 se trabajó con un volumen de 2L a una concentración de 0.5 ppm de rodamina B. En donde 0.066 g de TiO₂ degradó el 95.3% del colorante en un tiempo de 80 minutos, mientras que el recubrimiento 400/100 degradó el 21.86%, el recubrimiento 300/100 el 13.69%, la lámpara encendida (Fotólisis) el 15.35% y con los anillos en oscuridad se mantuvo la concentración estable en un lapso de 3h.

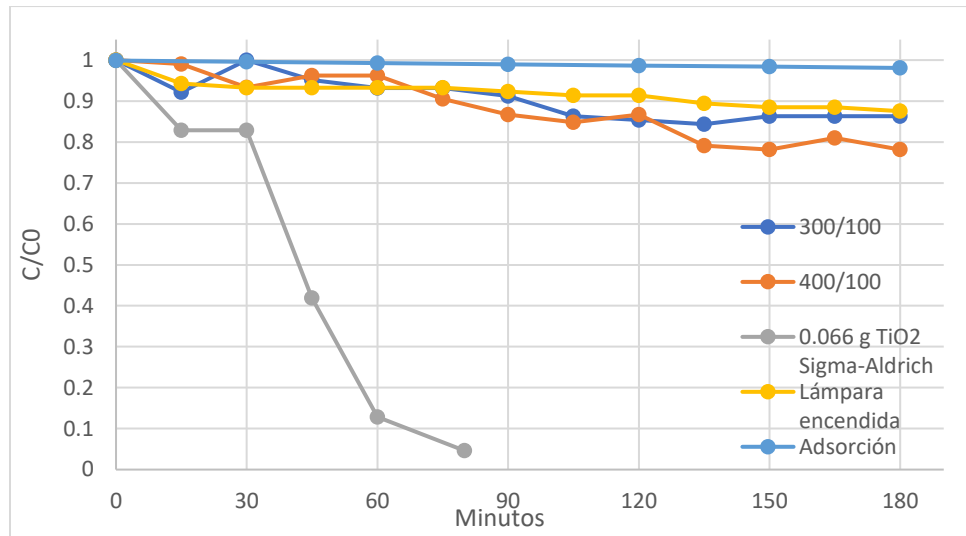


Figura IV.31 Cambio en la concentración de rodamina B respecto al tiempo en diferentes configuraciones. Recubrimiento PVD+ tratamiento térmico (2 L a 0.5 ppm de RhB)

V. Conclusiones

Los recubrimientos por deposición física de vapor sobre los anillos raschig de borosilicato con los flujos en sccm de 440 Ar /60 O₂, 400 Ar /100 O₂ y 300 Ar /100 O₂ no degradaron las soluciones de rodamina B con concentraciones de 10 ppm y 1 ppm en el reactor fotocatalítico con iluminación UVA.

Se sometieron a tratamiento térmico las placas de silicio recubiertas por PVD junto a los anillos para posteriormente analizarlas por espectroscopía UV vis por Reflectancia Difusa en donde se observó que el recubrimiento 400 Ar /100 O₂ y 300 Ar/ 100 O₂ son activados bajo radiación UVA mientras que el recubrimiento 440 Ar/ 60 O₂ se activa con luz visible. Con estos resultados se decidió aplicar el tratamiento térmico a los juegos de 400 Ar/100 O₂ y 300 Ar/100 O₂ sccm lo con el fin de incrementar la cantidad de oxígeno en la superficie y formar TiO₂ más sin embargo se obtuvo una fina película de TiO₂ en fase rutilo observada por DRX y esta no mostro actividad fotocatalítica en la degradación de rodamina B en concentraciones de 1 ppm y 0.5 ppm.

Debido a que los juegos de anillos con recubrimientos por deposición física de vapor y con su posterior tratamiento térmico no presentaron actividad fotocatalítica en la degradación de rodamina B no se sometieron a evaluación para la eliminación de *coliformes fecales* ya que tampoco presentarían actividad alguna y no habría desinfección, por este motivo se concluye que no se pudo cumplir con la hipótesis propuesta en este trabajo ya que bajo las condiciones de síntesis en el recubrimiento por PVD se obtuvo titanio metálico y lo que se esperaba obtener era una matriz cristalina de TiO₂ con propiedades fotocatalíticas que sirviera para la eliminación de *coliformes fecales* en efluente de tratamiento secundario.

VI. Recomendaciones y proyectos futuros

Debido a que no se presentó actividad fotocatalítica en los recubrimientos por PVD se realizó un experimento exploratorio (ver anexo VII.2) en donde los recubrimientos por depositación física de vapor con tratamiento térmico se les agregó plata por el método de fotorreducción UVC en los juegos de 400 Ar/100 O₂ y 300 Ar/100 O₂ sccm con 8 anillos cada uno, se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) y después del tratamiento se evaluaron en la degradación de rodamina B en donde se obtuvo un porcentaje de degradación de 68.18% para 400/100 y 68.02% para 300/100. Posteriormente se evaluó en la eliminación de *coliformes fecales* en agua de efluente secundario que para el juego de 400/100 se obtuvo un 90.32% de eliminación que es equivalente a 1.01 unidades logarítmicas (Ulog) y para el juego de 300/100 fue de 83.69% de eliminación que es igual a 0.79 Ulog. En el caso del agua sintética para el juego 400/100 el resultado fue de 78.18% de eliminación que es equivalente a 0.66 Ulog y para el juego de 300/100 un 86% de eliminación de *coliformes fecales* que es igual a 0.85 Ulog.

Como recomendación se propone realizar los siguientes análisis de caracterización como Espectrofotometría de UV-Vis de reflectancia Difusa para saber si el rango de radiación para activar el fotocatalizador fijado cambio, además de un análisis de Espectroscopía de Electrones Fotoemitidos (XPS) la cual es una técnica de caracterización química superficial, que mide la composición elemental, la fórmula empírica, el estado químico y el estado electrónico de los elementos que existen dentro de un material. Además, también se podría evaluar el efecto fotocatalítico del recubrimiento en la degradación de otros colorantes y eliminación de bacterias.

Otra recomendación sería modificar las condiciones de síntesis de los recubrimientos por PVD para obtener una mayor presencia de oxígeno y así tener la formación de TiO₂ con propiedades fotocatalíticas y en una etapa más avanzada se podría realizar el recubrimiento por depositación física de vapor (PVD) a un mayor número de anillos raschig para empacar el reactor y evaluar

la actividad fotocatalítica, en caso de que con el recubrimiento no degradaran se seguiría con el tratamiento térmico y se evaluaría nuevamente, en caso de que no degradaran se podría aplicar la fotorreducción UVC de plata para evaluarlos y comparar con este trabajo.

VII. Referencias

- Adjimi, S., Sergent, N., Rouxa, J., Delpecha, F., Pera-Titus, M., Chhor, K., Thivel, P. (2014). Photocatalytic paper based on sol-gel titania nanoparticles immobilized on porous silica for VOC abatement. *Appl Catal B*, 123–133.
- Albella, J., Cintas, A., Miranda, T., & Serratos, J. (1993). *Introducción a la ciencia de materiales: Técnicas de preparación y caracterización*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC).
- Alhaji, M., Khairuddin, S., Soh, F., Afrasyab, K., Cirilo, H., Mohammad, O., Jamil, T. (2016). Photocatalytic treatment technology for palm oil mill effluent - A review. *Process Saf Environ Prot*, 673–686.
- Araujo Scharnber, A. (2020). Porous ceramic supported TiO₂ nanoparticles: Enhanced photocatalytic activity for rhodamine B degradation. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.*
- Attenberger, W., Thorwarth, G., Manova, D., Mändl, S., Stritzker, B., & Rauschenbach, B. (2001). Interface properties of TiO₂ on Si formed by simultaneous implantation and deposition of titanium and oxygen ions. *Surf. Coat. Technol.*, 412-417.
- Avadhanulu, M., & Mulajkar, D. (2010). Vol. I. En S.Chand's, *Engineering Physics*. S. Chand & Company Ltd.
- Banerjee, S. P. (2014). New insights into the mechanism of visible light photocatalysis. *The journal of physical chemistry letters*, 2543-2554.
- Banerjee, S., Gopal, J., Muraleedharan, P., Tyagi, A., & Raj, B. (2006). Physics and chemistry of photocatalytic titanium dioxide: visualization of bactericidal activity using atomic force microscopy. *Curr Sci*, 1378–1383.
- Barakat, M., & Kumar, R. (2016). Photocatalytic Activity Enhancement of titanium dioxide nanoparticles. En M. A. Barakat, & R. Kumar, *Degradation of pollutants in wastewater* (págs. 2-39). Saudi Arabia: Springer Briefs in molecular science.
- Barreca, S., Colmenares, J., V., J., Pace, A., Orecchio, S., & Pulgarin, C. (2015). *Escherichia coli* inactivation by neutral solar heterogeneous photo-Fenton (HPF) over hybrid iron/montmorillonite/alginate beads. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 317-324.
- Biglari, H., Saeidi, M., Alipour, V., Rahdar, S., Sohrabi, Y., Khaksefidi, R., & Ahamadabadi, M. (2016). Perspectiva de subproductos de desinfección en los recursos hídricos de Zabol. *Revista Internacional de Farmacia y Tecnología*, 17856-17865.
- Bolt, H., Koch, F., Rodet, J., Karpoy, D., & Menzel, S. (1999). Al₂O₃ coatings deposited by filtered vacuum arc characterization of high temperature properties. *Suf. Coat. Technol.*, 956-962.
- Brunella, M., Diamanti, M., Pedeferrri, M., Fonzo, F., Casari, C., & Bassi, A. (2007). Photocatalytic behavior of different titanium dioxide layers. *Thin Solid Films*, 6309-6313.

- Candal, R., Zeltner, W., & Anderson, M. (1999). Titanium-supported titania photoelectrodes made by sol-gel processes. *Journal of Environmental Engineering*, 125(10), 906-912.
- Carpio E, Z. P. (2005). Photocatalytic degradation of phenol using TiO₂ nanocrystals supported on activated carbon. *J Mol Catal A: Chem*, 293–298.
- Cassaignon, S., Colbeau-Justin, C., & Durupthy, O. (2013). Titanium dioxide in photocatalysis. En *Nanomaterials: A Danger or a Promise?* (págs. 153-188). London: Springer.
- Castro-López, C., Centeno, A., & Giraldo, S. (2010). Fe-modified TiO₂ photocatalysts for the oxidative degradation of recalcitrant water contaminants. *Catalysis Today*, 119–124.
- Ceja de la Cruz, Z. T. (2019). *Tratamiento de Aguas Residuales*. Ciudad de México: INCyTU, Oficina de información científica y tecnológica para el congreso de la unión. Obtenido de <https://foroconsultivo.org.mx/INCYTU/index.php/notas/121-28-tratamiento-de-aguas-residuales-n>
- Chan, A., Porter, J., Barford, J., & Chan, C. (2002). Effect of Thermal Treatment on the Photocatalytic Activity of TiO₂ Coatings for Photocatalytic Oxidation of Benzoic Acid. *J Mater Res*, 1758–1765.
- Chen, Y., Wang, K., & Lou, L. (2004). Photodegradation of dye pollutants on silica gel supported TiO₂ particles under visible light irradiation. *J Photochem Photobiol*, 281–287.
- Choi, Y., & Kim, B. (2000). Photocatalytic disinfection of E coli in a UV/TiO₂-immobilised optical-fibre reactor. *J Chem Technol Biotechnol*, 1145–1150.
- Christensen, P., Curtis, T., Egerton, T., Kosa, S., & Tinlin, J. (2003). Photoelectrocatalytic and photocatalytic disinfection of *E. coli* suspensions by titanium dioxide. *Applied catalysis B: Environmental*, 371-386.
- CONAGUA. (2017). *Estadísticas del agua en México 2017*. México: Comisión Nacional del Agua. Obtenido de http://sina.conagua.gob.mx/publicaciones/EAM_2017.pdf .
- CONAGUA. (2018). *Estadísticas del agua en México 2018*. Mexico: Comisión Nacional del Agua.
- Corona, J., Aguilar, D., & Quintana, P. (2000). Diseño y construcción de un portamuestras para analizar fenomenos de electromigración "in situ" por medio de difracción de rayos x con haz rasante . *Memorias SOMI XV, MAT-3*. Guadalajara, Jalisco: Congreso Nacional de Instrumentación.
- D. M., M. (2010). *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. Oxford: Elsevier Science [distributor].
- Ding, Z., Hu, X., Lu, G., Yue, P.-L., & Greenfield, P. (2000). Novel silica gel supported TiO₂ photocatalyst synthesized by CVD method. *Langmuir*, 6216–6222.
- Djošić, M., Mišković-Stanković, V., Janačković, D. T., Kačarević-Popović, Z., & Petrović, R. (2006). Electrophoretic deposition and characterization of boehmite coatings on titanium substrate. *Colloids Surf*, 185–191.

- Esteve, J., Romero, J., Gómez, M., & Lousa, A. (2004). Cathodic chromium carbide coatings for molding die applications. *Surface and Coatings Technology*, 506–510.
- Fondo para la comunicación y la educación ambiental, A. (s.f.). *Visión general del agua en México*. Obtenido de Agua.Org: <https://agua.org.mx/cuanta-agua-tiene-mexico/>
- Fotiou, T., Triantis, T., Kaloudis, T., & Hiskia, A. (2015). Degradación fotocatalítica de cilindrospermopsina bajo UV-A, luz solar y visible usando TiO₂. Mineralización y productos intermedios. *Chemosphere*, 89-94.
- García-Fernández, I., Fernández-Calderero, I., Polo-López, M., & Fernández-Ibáñez, P. (2015). Desinfección de efluentes urbanos mediante fotocatálisis solar de TiO₂: un estudio sobre la importancia del oxígeno disuelto, la temperatura, el tipo de microorganismo y la matriz del agua. *Catalysis today*, 30-38.
- García-Fernández, I., Miralles-Cuevas, S., Oller, I., Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., & Polo-López, M. (2018). Inactivación de *E. coli* y *E. faecalis* por foto-Fenton solar con complejo EDDS a pH neutro en municipal efluentes de aguas residuales. *J Hazard Mater*.
- Gelover, S., Gómez, L., Reyes, K., & Leal, M. (2006). Una demostración práctica de desinfección del agua con películas de TiO₂ y luz solar. *Water research*, 3274-3280.
- Gelover, S., Mondragón, P., & Jiménez, A. (2004). Titanium dioxide sol-gel deposited over glass and its application as a photocatalyst for water decontamination. *J Photochem Photobiol, A*, 241–246.
- Glaze, W., Kwang, J., & Chapin, D. (1987). The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Ozone Science and Engineering*, 9(4), 335-352. doi:10.1080/01919518708552148
- Gupta, S., M., & Tripathi, M. (2011). A review of TiO₂ nanoparticles. *Chinese Science Bulletin*, 1639.
- György, G., Socol, E., Axente, I. N., Mihailescu, C., Ducu, C., & Ciuca, S. (2005). Anatase phase TiO₂ thin films obtained by pulsed laser deposition for gas sensing applications. *Applied Surface Science*, 429-433.
- Ha, H. Y., & Anderson, M. A. (1996). Photocatalytic degradation of formic acid via metal-supported titania. *Journal of Environmental Engineering*, 122(3), 217-221.
- Helali, S., Polo-López, M., Fernández-Ibáñez, P., Ohtani, B., Amano, F., Malato, S., & C, G. (2014). Fotocatálisis solar: Una tecnología verde para la desinfección de agua contaminada con *E. coli*. Efecto de la concentración y diferentes tipos de catalizador suspendido. *J. Photochem Photobiol*, 31-40.
- Helali, S., Polo-López, M., Fernández-Ibáñez, P., Ohtani, B., Amano, F., Malato, S., & Guillard, C. (2014). Fotocatálisis solar: una tecnología ecológica para la desinfección del agua contaminada con *E. coli*. Efecto de la concentración y diferentes tipos de catalizador suspendido. *Revista de Fotoquímica y Fotobiología A: Química*, 31-40.

- Heo, C., Lee, S., & Boo, J. (2005). Deposition of TiO₂ thin films using RF magnetron sputtering method and study of their surface characteristics. *Thin Solid Films*, 183-188.
- Huang, N., Xiao, Z., Huang, D., & Yuan, C. (1998). Photochemical disinfection of Escherichia coli with a TiO₂ colloid solution and a self-assembled TiO₂ thin film. *Supramol Sci*, 559–564.
- Iphorski, M. (2003). *Procesamiento de Materiales por plasma*. Sexto curso Latinoamericano .
- J. Candal, R., Rodriguez, J., Colón, G., Gelover, S., Vigil Santos, E., J. González, A., & A.Blesa, M. (2001). Materiales para fotocatalisis y electrofotocatalisis. En R. C. VII-G, *Eliminacion de contaminantes por fotocatalisis heterogénea* (págs. 143-163). Buenos Aires, Argentina: Miguel A. Blesa.
- J. M. Albella, M. (2003). Láminas delgadas y recubrimientos : preparación, propiedades y aplicaciones. *Consejo Superior de Investigaciones Científicas*. Madrid.
- Jazi, H. (2012). *Advanced Plasma Spray Applications*. IntechOpen.
- Kalt, P., Birzer, C., Evans, H., Liew, A., Padovan, M., & Watchman, M. (2014). Un sistema de tratamiento de agua de desinfección solar para comunidades remotas. *Procedia Engineering*, 250-258.
- Karunakaran, C., Vijayabalan, A., Manikandan, G., & Gomathisankar, P. (2011). Visible light photocatalytic disinfection of bacteria by Cd–TiO₂. *Catal Commun*, 12, 826-829.
- Karuppuchamy, S., Nonomura, K., Yoshida, T., Sugiura, T., & Minoura, H. (2002). Cathodic electrodeposition of oxide semiconductor thin films and their application to dye-sensitized solar cells. *Solid State Ionics*, 19–27.
- Kleiman, A. J. (2011). *Crecimiento de películas de dióxido de titanio con un arco catódico: funcionalización de superficies*. Buenos Aires: Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
- Kleiman, A. M., & Kelly, H. (2008). ion emission in a dc titanium cathodic arc operated with oxygen. *Phys. Scr. T.*, 014005.
- Kleiman, A., Márquez, A., & Boxman, R. (2008). performance of a magnetic island macroparticle filter in a titanium vacuum arc. *Plasma sources science and technology*, 15008-15015.
- Kment, S., Kmentova, H., & Hubicka, Z. (2015). Enhanced photocatalytic activity of silver-doped nanoparticulate TiO₂ thin films with respect to the method of doping. *Res Chem Intermed*, 9343-9355.
- Krzemińska, D., Neczaj, E., & Borowski, G. (2015). Procesos avanzados de oxidación para la descontaminación de aguas residuales industriales en alimentos. *Revista de Ingeniería Ecológica*, 16.
- Kubelka, P., & Munk, F. (1931). Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche (Contribution to the optic of paint). *Zeitschrift fur technische Physik*, 12, 593-601.
- Leng, Y., Chen, J., Sun, H., Yang, P., Wan, G., Wang, J., & Huang, N. (2004). «Properties of titanium oxide synthesized by pulsed metal vacuum arc deposition. *Surf. Coat. Technol*, 141-147.

- Li, Y., Zhang, W. N., & Chen, Y. (2012). Mechanism of photogenerated reactive oxygen species and correlation with the antibacterial properties of engineered metal-oxide nanoparticles. . *ACS nano*, 5164-5173.
- Liu, S., & Chen, X. (2007). Preparation and characterization of a novel activated carbon-supported N-doped visible light response photocatalyst (TiO₂ - xNy/AC). *J Chem Technol Biotechnol*, 453-459.
- Löbl, P., Huppertz, M., & Mergel, D. (1994). Nucleation and growth in TiO₂ films prepared by sputtering and evaporation. *Thin Solid Films*, 72-79.
- Lopes, P., Montagnoli, R., & Bidoia, E. (2012). Photocatalytic Degradation of phenol by thermal titanium dioxide thin layer electrodes. *water air soil pollut*, 3673-3688.
- M, L. M., Santos-Juanes, L., Arques, A., M. Amat, A., & A. Miranda, M. (2012). Fotocatalizadores orgánicos para la oxidación de contaminantes y compuestos modelo. *Chem Rev*, 1710-1750.
- 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), 1-59.
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M., Blanco, J., & Gernjak, W. (2009). Descontaminación y desinfección del agua por fotocátalisis solar: Resumen reciente y tendencias. *Catal today*, 1-59.
- Malato, S., Maldonado, M., Fernández-Ibáñez, P., Oller, I., Polo, I., & Sánchez-Moreno, R. (2016). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: the pilot plants of the Plataforma Solar de Almeria. *Mater Sci Semicond Process*, 15-23.
- Mansilla, H., Bravo, C., Ferreyra, R., Litter, M., Jardim, W., Lizama, C., Fernández, J. (2006). Photocatalytic EDTA degradation on suspended and immobilized TiO₂. *J Photochem Photobiol, A*, 188-194.
- Martin, P., Bendavid, A., Kinder, T., & Wielunski, L. (1996). The deposition of TiN thin films by nitrogen ios assisted deposition of Ti from a filtered cathodic arc source. *Surf. coat. Technol.*, 271-278.
- Martínez de Olcoz Sainz, L. (Septiembre de 2014). *Caracterización física y funcional de recubrimientos en capa fina depositados por PVD para Aplicaciones avanzadas*. Universitat de Barcelona, Departamento de Física aplicada y óptica . Barcelona: UB.
- Miranda-García, N., Suárez, S., Sánchez, B., Coronado, J., Malato, S., & Ignacio, M. M. (2011). Photocatalytic degradation of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plant effluents using immobilized TiO₂ in a solar pilot plant. *Appl Catal B* , 294-301.
- Moreira, N., Narciso-da-Rocha, C., Polo-López, M., Pastrana-Martínez, L., Faria, J., Manaia, C., Silva, A. (2018). Tratamiento solar (H₂O₂, TiO₂ - P25 y GO-TiO₂ fotocátalisis, foto-Fenton) de micropolutantes orgánicos, indicadores de patógenos humanos, bacterias resistentes a antibióticos y genes relacionados en aguas residuales urbanas. *Water Res*, 195-206.

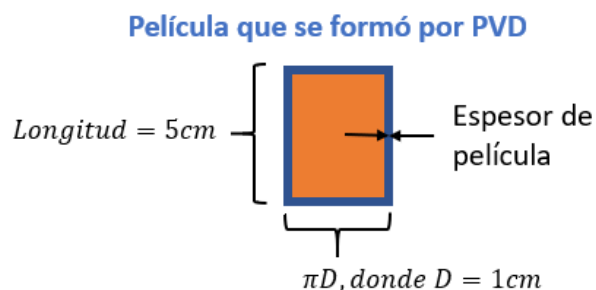
- Nakajima, A., Fujishima, A., & Watanabe, T. (2000). International Conference on TiO₂ Photocatalytic. *5th*, 16-17.
- Ndounla, J., & Pulgarin, C. (2014). Evaluación de la eficiencia de la desinfección de la foto Fenton de la fuente natural de agua potable durante la temporada de lluvias en la región del Sahel. *Ciencia del medio ambiente total* , 229-238.
- Nolan MG, P. M. (2006). One step process for chemical vapour deposition of titanium dioxide thin films incorporating controlled structure nanoparticles. *Thin Solid Films*, 1956–1962.
- Ochoa, Y., Ortegón, Y., Vargas, M., & Páez, J. R. (2009). Síntesis de TiO₂, fase anatasa, por el método Pechini. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 931-937.
- Oda, K., Ishizaka, Y., Sato, T., Eitoku, T., & Katayama, K. (2010). Analysis of Photocatalytic Reactions Using a TiO₂ Immobilized Microreactor. *Anal Sci* , 969–972.
- Ohtani, B. (2013). New and future developments in catalysis: chapter 5. Principle of photocatalysis and design of active photocatalysts. Elsevier Inc. Chapters.
- Ortega-Gómez, E., García, B., Martín, M., Ibáñez, P., & Pérez, J. (2014). Inactivación de bacterias entéricas naturales en aguas residuales municipales reales por foto-Fenton solar a pH neutro. *Water research*, 316-324.
- Özkal, C., Mantzavinos, D., & Meriç, S. (2017). Optimización basada en la actividad fotocatalítica de películas delgadas TTIP para la inactivación de *E. coli* : efecto de los dopantes de Mn y Cu. *Catal Today* 280: , 86–92.
- Pacheco, D., Rico, J., Díaz, J. H., & Espitia, M. J. (2014). Estudio DFT de propiedades estructurales y electrónicas del óxido de titanio en sus fases: rutilo, anatasa y brookita. *Revista Colombiana de Materiales*, 179-185.
- Pérez, L., Velázquez, A., & Buratti, S. (2018). *Agenda Ambiental 2018 Diagnosticos y Propuestas*. México: © D.R. Seminario Universitario de Sociedad, Medio Ambiente e Instituciones.
- Polo-Lopez, M., Fernandez-Ibañez, P., Garcia-Fernandez, I., Oller, I., Salgado-Trnsito, I., & Sichel, C. (2010). Resistance of *Fusarium sp* spores to tolar TiO₂ photocatalysis: Influence of spore type and water. *Scaling-up results*, 1038-1048.
- Portela, R. (2008). Eliminación fotocatalítica de H₂S en aire mediante TiO₂ soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A. *Tesis doctoral*. Santiago de compostela, España: Universidad de santiago de compostela.
- Pozzo, R., Baltanás, M., & Cassano, A. (1997). "Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art. *Catalysis Today*, 39, 219-231.
- Rizz, L., Della, S. A., Fiorentino, A., & Li, P. G. (2014). Desinfeccion de aguas residuales urbanas mediante lámpara solar y lámpara UV: Fotocatálisis de TiO₂ efecto sobre una cepa de *E. coli*. *Water Res*, 145-152.

- Rodríguez-Chueca, J., Polo-López, M., Mosteo, R., Ormad, M., & Fernández-Ibáñez, P. (2014). Desinfección de efluentes de aguas residuales urbanas reales y simuladas utilizando un foto-Fenton solar suave. *Appl Catal B*, 619-629.
- Ryu, C., Kim, M.-S., & Kim, B.-W. (2003). Photodegradation of alachlor with the TiO₂ film immobilised on the glass tube in aqueous solution. *Chemosphere*, 765–771.
- Sahm, H., Zywitzki, O., Glöß, D., Modes, T., Frach, P., & Goedicke, K. (2004). structure and properties of crystalline titanium oxide layers deposited by reactive pulse magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol*, 538-543.
- Sajjadi, S. A., Asgari, G., Biglari, H., & Chavoshani, A. (2016). Pentachlorophenol removal by persulfate and microwave processes coupled from aqueous environments. *Journal of Engineering and Applied Sciences*, 1058-1064.
- Sanders, D., & Anders, A. (2000). Review of cathodic arc deposition technology at the start of the new millennium. *Surface and Coatings Technology*, 78–90.
- Santos, A. (2008). *Water disinfection by photocatalytic process using titanium dioxide thermal electrodes for inactivation of Escherichia Coli and Staphylococcus aureus*. Rio Claro, Brazil: Bioscience Institute, UNESP- Univ Estadual Paulista.
- Schiller, S., Beister, G., Sieber, W., Schimer, E., & Hacker, E. (1981). Influence of deposition parameters on the optical and structural properties produced by reactive d.c. plasmatron sputtering. *thin solid*, 239-245.
- Sichel, C., Blanco, J., Malato, S., & Fernández-Ibáñez, P. (2007). Effects of experimental conditions on *E. coli* survival during solar photocatalytic water disinfection. 239-246.
- Simón Andreu, P. J., Lardín Mifsut, C., Martínez Muro, M. Á., Vicente González, J. A., González Herrero, R., Morales Gómez, J., Domínguez Chabalina, L. (2015). ELIMINACIÓN DE MICROCONTAMINANTES Y CONTAMINACIÓN FECAL EN LOS EFLUENTES DE EDAR MEDIANTE FOTOCATÁLISIS SOLAR CON DIÓXIDO DE TITANIO SOPORTADO. *Water Management & Treatment*, 1-4.
- Sinha, R., & Häder, D.-P. (2002). UV-induced DNA damage and repair: a review. *Photochem Photobiol Sci*, 225-236.
- Takikawa, H., Matsui, T., Sakakibara, A., Bendavid, A., & Martin, P. (1999). Properties of titanium oxide film prepared by reactive cathodic vacuum arc deposition. *Thin Solid Films*, 145-151.
- Tennakone, K., Tilakaratne, C. T., & Kottegoda, I. R. (1995). Photocatalytic degradation of organic contaminants in water with TiO₂ supported on polythene films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 87(2), 177-179.
- Uyguner-Demirel, C., Birben, C., & Bekbolet, M. (2018). A comprehensive review on the use of second generation TiO₂ photocatalysts: Microorganism inactivation. *Chemosphere*, 420-448.

- Venieri, D., & Mantzavinos, D. (2017). Disinfection of Waters/Wastewaters by Solar Photocatalysis. En T. An, H. Zhao, & P. Wong, *Advances in Photocatalytic Disinfection* (págs. 177-198). Berlin: Springer.
- Venieri, D., Fraggadaki, A., Kostadima, M., Chatzisyneon, E., Binas, V., Zachopoulos, A., Mantzavinos, D. (2014). Solar light and metal-doped TiO₂ to eliminate water-transmitted bacterial pathogens: photocatalyst characterization and disinfection performance. *Appl Catal B Environ*, 154, 93-101.
- Vijay, M., Ramachandran, K., Ananthapadmanabhan, P., Nalini, B., Pillai, B., Bondioli, F., Narendhirakannan, R. (2013). Photocatalytic inactivation of Gram-positive and Gram-negative bacteria by reactive plasma processed nanocrystalline TiO₂ powder. *Curr Appl Phys*, 510-516.
- Vohra, A., Goswami, D., Deshpande, D., & Block, S. (2005). Enhanced photocatalytic inactivation of bacterial spores on surfaces in air. *J Ind Microbiol Biotechnol*, 32, 364-370.
- Watanabe, T., Nakajima, A., Hashimoto, K., Shigesato, Y., Harada, T., & Ohnishi, N. (2000). International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of water and Air. 5th, 14-15.
- Xu, Y., & Langford, C. H. (1995). Enhanced photoactivity of a titanium (IV) oxide supported on ZSM5 and zeolite A at low coverage. *The Journal of Physical Chemistry*, 11501-11507.
- Yang, L. (2010). Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods. *Online ISBN: 9780470823002* 58-77, 121-144.
- Yate, L., Martínez-de Olcoz, L., Esteve, J., & Lousa, A. (2012). The effect of the bias voltage on the structure of nc-CrC/a-C:H coatings with high carbon content. *Surface and Coatings Technology*, 2877-2883.
- Zarei, M., Jamnejad, A., & Khajehali, E. (2014). Antibacterial effect of silver nanoparticles against four foodborne pathogens. *Jundishapur Journal of Microbiology*, Vol.7.
- Zhang, F., Wang, X., Li, C., Wang, H., Chen, L., & Liu, X. (1998). Rutile-type titanium oxide films synthesized by filtered arc deposition. *Surf. Coat. Technol*, 136-139.
- Zhang, T., Wang, X., & Zhang, X. (2014). Recent progress in TiO₂-mediated solar photocatalysis for industrial wastewater treatment. *International Journal of Photoenergy*.

VIII. Anexos

VIII.1. Masa de recubrimientos



FORMULAS UTILIZADAS

$$V_{\text{película}} = A_{\text{película}} * \text{Espesor de película}$$

$$m_{\text{película}} = \rho * V_{\text{película}}$$

Valor de π	3.141592654
ρ TiO_2 (g/cm^3)	4.5
Área de película (cm^2)	15.70796327

Relación de flujo Argón-oxígeno	Espesor encontrado por SEM (μm)	Espesor (cm)	Volumen de película (cm^3)	Masa de película (g) en cada anillo	Masa de película (g) en 11 anillos	Masa de película (g) en 8 anillos
300/100	1.2	0.00012	0.00188496	0.0084823	0.0933053	0.0678584
400/100	1.18	0.000118	0.00185354	0.00834093	0.09175021	0.06672743
440/60	1.33	0.000133	0.00208916	0.00940122	0.10341338	0.07520973

Nota. Los datos subrayados en amarillos son las masas de TiO_2 Sigma-Aldrich utilizadas en los experimentos de fotocatalisis heterogénea en la degradación de rodamina B y en la eliminación de *coliformes fecales*.

VIII.2. Tratamiento para inserción/depositación de plata por fotorreducción UVC

VIII.2.1. Metodología

Debido a que los recubrimientos PVD + tratamiento térmico no mostraron actividad fotocatalítica en la degradación de rodamina B, se propuso agregar plata al recubrimiento para activarlo. Se utilizó la metodología de reducción fotoquímica o fotodepositación, en donde los anillos con recubrimiento Ti/TiO₂ se sumergieron dos veces durante 5 minutos en una solución de AgNO₃ al 1,7% peso/volumen, posteriormente, fueron irradiados por una fuente de UVC ($\lambda=254$ nm) durante 2 horas para activar la plata impregnada (Santos, 2008) (Kment, Kmentova, & Hubicka, 2015). Se realizó análisis mediante de difracción de rayos X (DRX) y reflectancia difusa, los resultados se muestran en el siguiente capítulo.

VIII.2.2. Análisis de difracción de rayos X (XDR)

En la figura VII.1 se observa el difractograma de los anillos 300/100 después de someterse a tratamiento térmico y fotorreducción con UVC de Ag, además de los patrones de Ag, TiO₂ y de los anillos 300/100 en intensidad relativa. En donde se encuentra un pico con mayor intensidad en $\approx 38^\circ$ que es asociado al titanio en fase α y picos pequeños que se atribuyen a plata la cual tiene una estructura cubica (Ficha ICDD 00-001-1167) con lo cual se comprueba la presencia de Ag en el recubrimiento después de la fotorreducción.

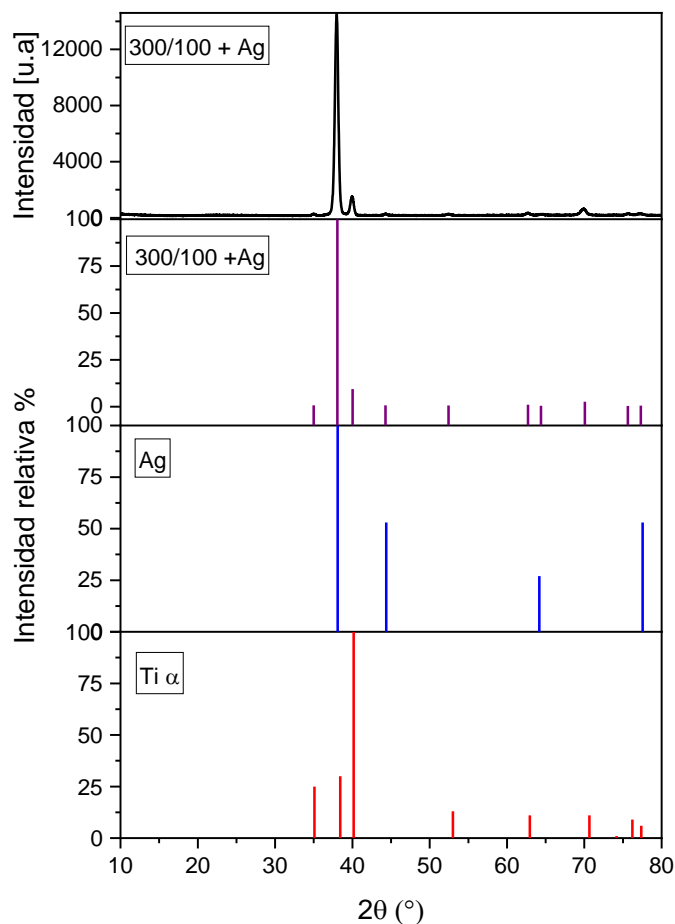


Figura VIII.1 Difractograma del recubrimiento PVD + tratamiento térmico + tratamiento de fotorreducción de Ag en anillo con flujo de argón y oxígeno 300/100, con patrones en intensidad relativa de Ag y Ti α

VIII.2.3. Resultados

En la figura VII.2 se trabajó con un volumen de 2L a una concentración de 0.5ppm de Rodamina B con 8 anillos con el tratamiento de plata, en donde los recubrimientos 400/100 degradaron el 68.18% y el recubrimiento 300/100 el 68.02%. Los anillos en oscuridad no presentaron cambio en la concentración de rodamina B con el tiempo y la lámpara encendida sin anillos (fotólisis) degradó un 15% del colorante.

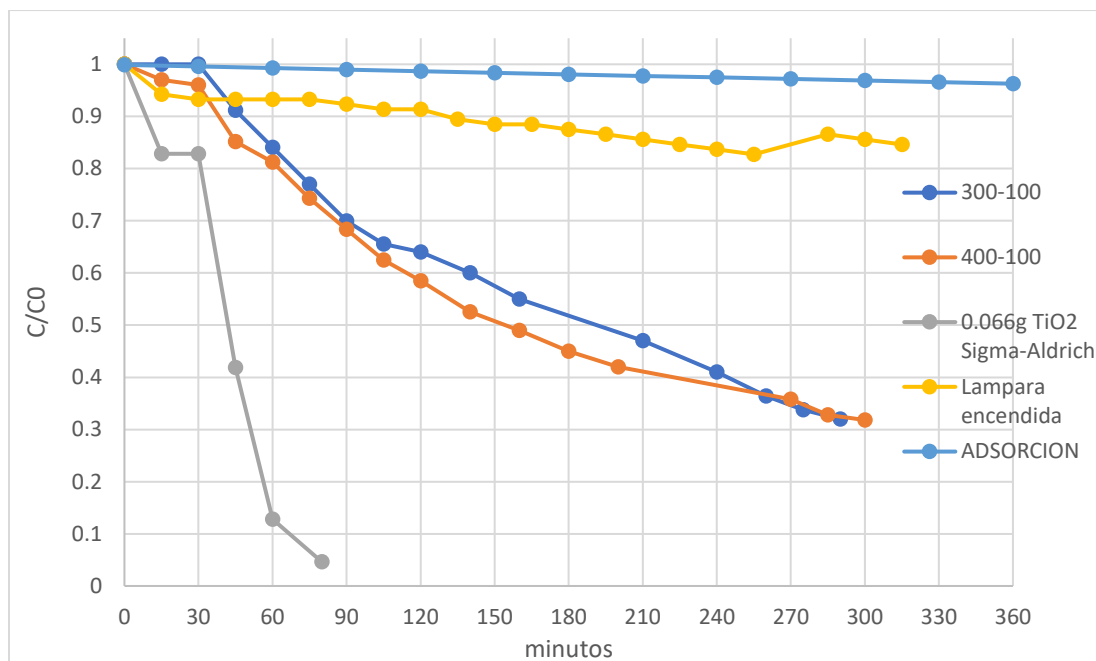


Figura VIII.2 Cambio en la concentración de rodamina B respecto al tiempo en diferentes configuraciones. Recubrimiento PVD+ tratamiento térmico+ Ag (2 L a 0.5 ppm de RhB)

VIII.2.4. Determinación de las constantes cinéticas de reacción

Para observar el comportamiento del proceso de degradación se determinó la cinética de la reacción con los datos experimentales obtenidos. El criterio para determinar el orden de la reacción fue la que mejor se ajustó a una línea recta o que tuvo mejor correlación lineal. En este caso ajusto mejor una cinética de pseudo primer orden. En la tabla VII.1 se muestran las ecuaciones cinéticas utilizadas, donde C_0 es la concentración inicial del colorante, C es la concentración del colorante a un tiempo determinado, k_{ap} es la constante de velocidad aparente de primer orden y t es tiempo en minutos.

Tabla VIII.1 Parámetros cinéticos para la reacción de degradación

	Velocidad de reacción (k_{ap})	Integración de k_{ap}	Grafica para determinar k_{ap}	lineal para determinar vida media ($t_{1/2}$)
Primer orden	$-\frac{d[C]}{dt} = k[C]$	$[C] = [C_0]e^{-kt}$	$\ln[C] \text{ vs } t$	$\frac{\ln(2)}{k}$

La figura VII.3 representa la gráfica $\ln(C_0/C)$ en función del tiempo de reacción, para cada recubrimiento, así mismo se aprecia el análisis de regresión lineal con su respectiva ecuación y valor de correlación.

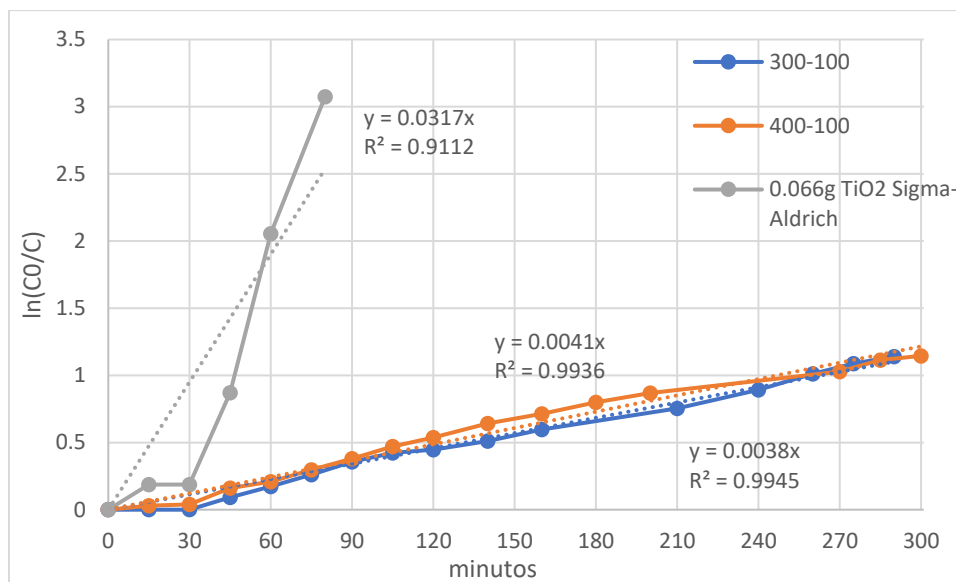


Figura VIII.3 Representación de $\ln(C_0/C)$ en función del tiempo de reacción para 2 recubrimientos.

En la tabla VII.2 se observan los valores de las constantes cinéticas que para el recubrimiento 300/100 fue de 0.0038 min^{-1} y para el recubrimiento 400/100 fue de 0.0041 min^{-1} , dichos valores son buenos con la literatura de acuerdo con (Araujo Scharnber, 2020) obtuvieron un valor de k_{ap} de 0.00627 min^{-1} donde se utilizó TiO_2 soportada en cerámica porosa en la degradación de rodamina B, obviamente no se puede comparar directamente con este u otro estudio previo debido a que existen diferentes parámetros, como el tipo de iluminación, una mayor concentración de TiO_2 y rodamina B, diseño del reactor, método de inmovilización del catalizador, sustrato de recubrimiento, son factores que pueden haber influido en la cinética.

En comparación con el TiO_2 en suspensión la k_{ap} sigue siendo menor.

Tabla VIII.2 Datos cinéticos de la reacción fotocatalítica en la degradación de rodamina B

Recubrimiento argón/oxígeno	C/C ₀	K _{ap} (min ⁻¹)	Tiempo de vida media (t _{1/2}) (min)	R ²
400/100	0.318	0.0041	169.06	0.9936
300/100	0.319	0.0038	182.4	0.9945
TiO₂	0.04	0.0317	21.86	0.9112

VIII.3. Pruebas de desinfección de efluente de tratamiento secundario

Se utilizó 2 litros de agua del efluente de tratamiento secundario de la planta de tratamientos de GEA ambiental. La concentración inicial varió debido a que se realizó un experimento por día y las condiciones de la planta de tratamiento tuvieron variaciones en su operación.

En la tabla VII.3 se muestra la concentración inicial y final de *coliformes fecales* en cada experimento realizado, así como el porcentaje de eliminación de las *coliformes fecales* para 8 anillos con recubrimiento 300/100 fue de 83.69% y para el recubrimiento 400/100 fue 90.32% en 4 horas con irradiación UVA, para el caso de 0.066g de TiO₂ Sigma-Aldrich fue 63.63% este bajo porcentaje puede asociarse a una concentración inicial microbiana menor en comparación con la de los recubrimientos.

Se llevó a cabo un estudio en oscuridad para establecer el efecto del catalizador inmovilizado, así como las condiciones de operación del reactor sobre la viabilidad de los *coliformes fecales*. Como se puede observar, la concentración bacteriana se mantuvo constante durante 4 h. Por otro lado, se conoce que se puede producir un efecto de adsorción entre microorganismo y catalizador (TiO₂) en suspensión que favorece la inactivación microbiana (Polo-Lopez, y otros, 2010) (Sichel, Blanco, Malato, & Fernández-Ibáñez, 2007).

No obstante, los resultados obtenidos en la tabla VII.3 demuestran que no existe en el sistema un fenómeno de adsorción catalizador-microorganismo significativo, ya que la concentración inicial y final de *coliformes fecales* tras 4 h de tratamiento en oscuridad fue similar.

Tabla VIII.3 Concentración de coliformes fecales (NMP/100ml) en agua de efluente secundario de planta GEA Ambiental

Tiempo	300/100	400/100	0.066g TiO ₂ Sigma-Aldrich	Lámpara encendida (Fotólisis)	Anillos en oscuridad
0	46,000	9,300	1,100	400	400
4h	7,500	900	400	400	400
% de eliminación	83.69	90.32	63.63	0	0

La reducción logarítmica es un término matemático que se utiliza cuando se prueba la eficacia del proceso de desinfección para indicar la cantidad de microorganismos eliminados. El NMP/100ml de las *coliformes fecales* se contó al comienzo de la prueba y una vez transcurrido el tiempo de prueba requerido. La diferencia en NMP/100ml entre el inicio y el final de la prueba se expresa luego como una reducción logarítmica, en la tabla VII.4 se muestra una relación entre el porcentaje de eliminación microbiana y las unidades de reducción logarítmicas.

Tabla VIII.4 Relación de reducción logarítmica con porcentaje de reducción

Reducción logarítmica	Cantidad de NMP/100ml restantes	Porcentaje de reducción
0 log	1,000,000	0%
1 log	100,000	90%
2 log	10,000	99%
3 log	1,000	99.9%
4 log	100	99.99%
5 log	10	99.999%
6 log	1	99.9999%

En la tabla VII.5 se muestra que para los 8 anillos del recubrimiento 300/100 se tuvo una reducción logarítmica de 0.79, para los recubrimientos 400/100 de 1.01 y para el TiO₂ en suspensión de 0.44, mientras que para fotólisis y los anillos en oscuridad fue de cero, lo anterior se muestra de manera gráfica en la figura VII.4.

Tabla VIII.5 concentración de coliformes fecales expresada en unidades logarítmicas

Tiempo	300/100	400/100	0.066g TiO ₂ Sigma-Aldrich	Lámpara encendida (Fotólisis)	Anillos en oscuridad
0	4.66	3.96	3.04	2.60	2.60
4h	3.87	2.95	2.60	2.60	2.60
U log de reducción	0.79	1.01	0.44	0	0

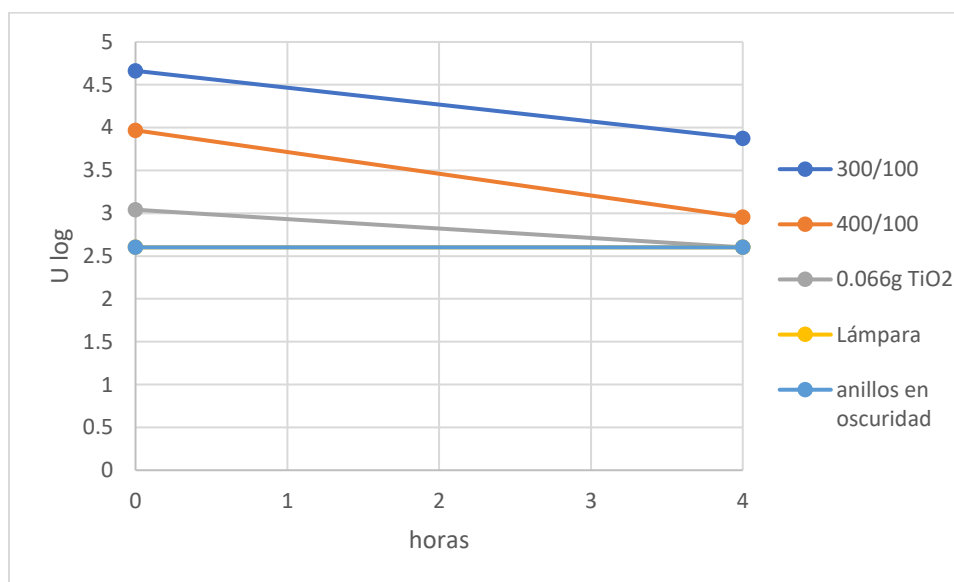


Figura VIII.4 Gráfica de concentración inicial y final de coliformes fecales en unidades logarítmicas de agua de efluente secundario

VIII.4. Pruebas de desinfección de agua sintética

Se utilizó agua sintética para observar la eliminación bacteriana a altas concentraciones de *coliformes fecales*, en los experimentos se utilizó un volumen de 2 litros y una duración de 4 horas. En la tabla VII.6 se observa que para 8 anillos con recubrimiento 300/100 se tuvo un porcentaje de eliminación de *coliformes fecales* del 86% equivalente a 0.86 unidades de reducción logarítmica, para los recubrimientos 400/100 de 78.18% o 0.66 Ulog de reducción y para TiO₂ en suspensión del 90% que es igual a 1 unidad logarítmica

de reducción, mientras que para fotólisis y los anillos en oscuridad no se tuvo eliminación alguna.

Tabla VIII.6 Concentración de coliformes fecales (NMP/100ml) en agua sintética

Tiempo	300/100	400/100	0.066g TiO ₂ Sigma- Aldrich	Lámpara encendida (Fotólisis)	Anillos en oscuridad
0	150,000	11,000,000	11,000,000	24,000,000	11,000,000
4 h	21,000	2,400,000	1,100,000	24,000,000	11,000,000
% de eliminación	86	78.18	90	0	0

En la tabla VII.7 se observan los datos utilizados en la gráfica de la figura VII.5

Tabla VIII.7 Concentración de coliformes fecales expresado en unidades logarítmicas en agua sintética

Tiempo	300/100	400/100	0.066g TiO ₂ Sigma- Aldrich	Lámpara encendida (Fotólisis)	Anillos en oscuridad
0	5.17	7.04	7.04	7.38	7.04
4h	4.32	6.38	6.04	7.38	7.04
U log de reducción	0.85	0.66	1	0	0

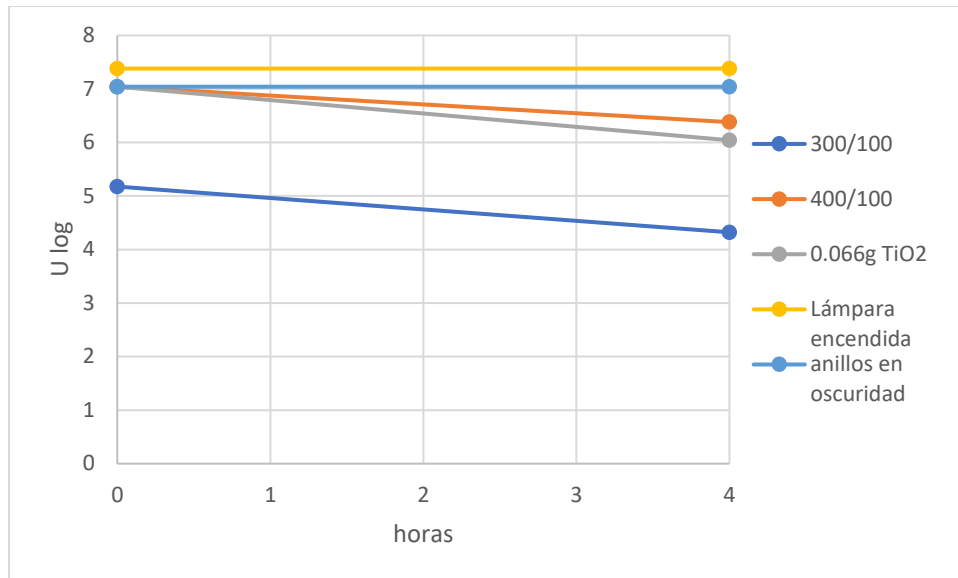


Figura VIII.5 Gráfica de concentración inicial y final de coliformes fecales en unidades logarítmicas de agua sintética

VIII.5. Metodología para pruebas microbiológicas

Siguiendo la norma mexicana NMX-AA-042-SCFI-2015 Análisis de agua - enumeración de organismos coliformes totales, organismos *coliformes fecales* (termotolerantes) y *Escherichia Coli* – método del número más probable en tubos múltiples.

A. Diluyente, medios de cultivo y reactivos

Diluyente

Para preparar las diluciones de la muestra, se usará el diluyente el cual contendrá 1.25 mL de disolución de fosfato y 5.0 mL de disolución de cloruro de magnesio y se disolverá en 1000 mL de agua destilada.

Medios de cultivo para prueba presuntiva:

Se usará uno de los siguientes medios de cultivo:

- Caldo Lactosa
- Caldo MacConkey
- Caldo lauril triptosa (lactosa) o caldo lauril sulfato de sodio.

Medios de cultivo para prueba confirmativa:

Caldo para producción de gas:

- Caldo lactosa bilis verde brillante para coliformes totales y *coliformes fecales*
- Caldo EC para *coliformes fecales* termotolerantes

B. Procedimiento

1) Prueba Presuntiva. Preparación de la muestra e inoculación del medio

Antes del examen, se mezclará la muestra agitándola vigorosamente para lograr una distribución uniforme de los microorganismos dependiendo de la naturaleza del agua y el contenido bacteriano esperado, se harán las diluciones necesarias en esta etapa.

Para preparar la muestra, se realizarán diluciones e inoculación de alícuotas en el medio presuntivo. Se utilizarán series que constarán de por lo menos 3 diluciones: 10 mL, 1.0 mL y 0.1 mL de muestra, cada serie debe contar con 3 o 5 tubos.

2) Incubación de los tubos

Se incubarán los tubos inoculados de 24 h a 48 h \pm 3 h a 35° C \pm 0.5° C.

3) Revisión de los tubos en cultivo presuntivo

Se examinarán los tubos de cultivo a las 24 h de incubación y se registrarán como reacción positiva aquellos que muestren turbidez y formación de gas en el interior del tubo invertido (tubo de Durham). Se continuará la incubación por 24 h \pm 3 h en aquellos tubos que no presenten estos cambios y se deberá examinar nuevamente.

4) Pruebas confirmativas

La formación de gas y turbidez son resultados presuntivos de coliformes y es necesario realizar pruebas confirmativas, se deberá resembrar cada uno de los tubos con reacción positiva a tubos con caldos para prueba confirmativas según sea la determinación para coliformes totales, *coliformes fecales* termotolerantes y/o *E. coli*.

- Organismos *coliformes fecales* (termotolerantes) y *E. coli*.

Para confirmar la presencia de organismos *coliformes fecales* (termotolerantes), se deberán incubar los tubos con caldo EC o con caldo lactosa bilis verde brillante resembrados a una temperatura de 44,5° C \pm 0,2° C por 24 h \pm 2 h y se examinará la producción de gas.

C. Expresión de Resultados

Con el número de tubos de las pruebas confirmativas que hayan dado reacciones positivas, se calculará el número más probable de organismos coliformes, organismos coliformes termotolerantes y *E. coli* en 100 mL de muestra, refiriéndose a las tablas estadísticas del NMP. En la tabla V.1 se muestra la Tabla del NMP para la estimación de la densidad bacteriana de organismos coliformes, organismos coliformes termotolerantes y *E. coli*.

Tabla VIII.8. Valores de NMP por cada 100 mL de muestra y 95 % de límite de confianza (para diversas combinaciones de resultados positivos cuando se utilizan tres alícuotas de muestra de 10 mL, tres de 1 mL y tres de 0.1 mL).

Número de tubos que dieron reacción positiva			NMP por 100 mL	Límite de confianza al 95 %	
3 de 10 mL	3 de 1 mL	3 de 0.1 mL		Inferior	Superior
0	0	0	<3	----	-----
0	0	1	3	< 1	9
0	1	0	3	< 1	13
1	0	0	4	< 1	20
1	0	1	7	1	21
1	1	0	7	1	23
1	1	1	11	3	36
1	2	0	11	3	36
2	0	0	9	1	36
2	0	1	14	3	37
2	1	0	15	3	44
2	1	1	20	7	89
2	2	0	21	4	47
2	2	1	28	10	149
3	0	0	23	4	120
3	0	1	39	7	130
3	0	2	64	15	379
3	1	0	43	7	210
3	1	1	75	14	230
3	1	2	120	30	380
3	2	0	93	15	380
3	2	1	150	30	440
3	2	2	210	35	470
3	3	0	240	36	1300
3	3	1	460	71	2400
3	3	2	1100	150	4800
3	3	3	≥2400	-----	-----