



**Universidad**  
Zaragoza

# Trabajo Fin de Máster

## Evaluación de Materiales Fotocatalíticos en los Procesos de Desinfección de Agua

Autor

Silvera Villegas Andrés Felipe

Directores

Mosteo Abad Rosa

Jojoa Sierra Dayana

Facultad Ingeniería

Escuela de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

2024

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Agradecimientos</b> .....  | <b>2</b>  |
| <b>Resumen</b> .....  | <b>3</b>  |
| <b>Abstract</b> .....   | <b>4</b>  |
| <b>1 Introducción &amp; Objetivos</b> .....   | <b>5</b>  |
| 1.1 Introducción .....  | 5         |
| 1.2 Objetivos .....   | 6         |
| <b>2 Control microbiológico en aguas residuales urbanas</b> .....   | <b>6</b>  |
| 2.1 Presencia de microorganismos en aguas residuales urbanas.....   | 6         |
| 2.2. Fundamentos de la fotocatalisis como POAs para la desinfección. ....   | 7         |
| <b>3 Materiales y métodos</b> .....   | <b>11</b> |
| 3.1 Selección de los fotocatalizadores.....   | 11        |
| 3.4. Preparación de Cepas bacterianas .....   | 13        |
| 3.5. Procedimiento experimental, condiciones de Operación y análisis microbiológico.....  | 15        |
| 3.3. Modelos Cinéticos e Inactivación Microbiana.....   | 19        |
| <b>4 Análisis y Discusión de Resultados</b> .....   | <b>21</b> |
| 4.1 Influencia de diferentes parámetros en el proceso de fotocatalisis .....  | 34        |
| 4.2 Efecto del Tipo de Bacteria.....  | 36        |
| <b>5 Conclusiones</b> .....   | <b>40</b> |
| <b>6 Futuras Líneas de Investigación</b> .....  | <b>42</b> |
| 6.1 Recomendaciones para futuras investigaciones.....   | 42        |
| 6.2 Potencial de aplicación de los fotocatalizadores Óxidos de Ti, Zn y Fe en otras áreas .....   | 44        |
| <b>7 Referencias</b> .....  | <b>45</b> |
| <b>8 Anexos</b> .....   | <b>49</b> |
| 8.1 Anexo 1 criterios de calidad para la reutilización de las aguas según sus usos .....  | 49        |
| 8.2 Anexo 2: Regresión de McFarland absorbancia a 625 nm vs Log (UFC/ml).....   | 51        |
| 8.3 Anexo 2: Resultados de experimentación para cuantificación de sinergias del proceso de desinfección de <i>E Coli</i> bajo la influencia de Material Fotocatalítico, Agente oxidante y Luz ..... | 52        |
| 8.4 Anexo 2: Resultados de experimentación para cuantificación de sinergias del proceso de desinfección de <i>E Coli</i> bajo la influencia de Material Fotocatalítico, Agente oxidante y Luz ..... | 56        |

## Agradecimientos

---

*Me gustaría expresar mi más sincero agradecimiento a todos aquellos que han hecho posible la realización de este trabajo de fin de máster. A Rosa, por ser una guía constante dentro del desarrollo del trabajo, brindándome su conocimiento y apoyo en cada paso del camino. A Dayana, por introducirme en el fascinante mundo de la microbiología y ser un apoyo incondicional durante todo el proceso, sin su ayuda este logro no habría sido posible, saber reconocer el talento y la humanidad que siempre la ha caracterizado. A Nadia, por salvarme en aquellos momentos donde todo parecía estar bajo control, pero en realidad no lo estaba. A mi hermano, por hacer de esta etapa de estudios una aventura digna de ser contada a través del paso de los años, su entusiasmo y pasión son inspiradores. A aquellas personas que me han recibido con tanto aprecio, hasta el punto de hacerme parte de sus vidas, su amabilidad y calidez me han acompañado a lo largo de este viaje. A mi familia, por hacer que la distancia pareciera corta, a pesar de estar a kilómetros de aquí, su amor y apoyo han sido como en casa. Y, por último, pero no menos importante, a mí mismo, por confiar plenamente en mis capacidades en esos momentos en los que creía que estaba al límite, y descubrir que podía superar cualquier obstáculo. Como diría mi madre, "confía en ti mismo y todo será posible"*

La creciente escasez de agua dulce y el aumento de la demanda debido al crecimiento poblacional han resaltado la necesidad de desarrollar tecnologías sostenibles para el tratamiento y reutilización de aguas de depuradora con el fin de mejorar la calidad del agua de salida, así como habilitar su uso en distintitos fines, incluyendo usos agrícolas, urbanos, industriales, recreativos o medioambientales, siempre que cumpla con los criterios de calidad establecidos en la legislación. En este contexto, el presente documento se enfoca en evaluar la eficiencia de diversos materiales fotocatalíticos como parte de la implementación de procesos de oxidación avanzada (POAs) en la desinfección usando como bacterias modelo la *Escherichia coli* y *Enterococcus Sp*, de tal forma que se mejore la seguridad y calidad del agua.

En el presente estudio se investigó en la aplicación de fotocatalizadores basados en óxido de zinc (ZnO), {óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) y óxido de hierro (FeO)}, así como dos materiales modificados/ dopados con plata (ZnO/Ag y TiO<sub>2</sub>/Ag). Estos materiales fueron previamente caracterizados por investigadoras del Instituto de Ciencias de los Materiales (Centro Mixto Universidad de Sevilla-CSIC) de Sevilla y el grupo de Agua y Salud Ambiental de la Universidad de Zaragoza. Propiedades como el valor del band gap, área superficial identificación de especies químicas en el material, hacen de ellos fotocatalizadores con potencial para ser usados en la remediación de aguas. Así estos materiales fueron evaluados bajo la presencia de dos actores adicionales, el primero relativo a las condiciones irradiación de luz solar simulada y el segundo la incorporación de agentes oxidantes como peroxímonosulfato (PMS), peroxídisulfato (PDS) y peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). En consecuencia, se evalúan las combinaciones para la desinfección de microorganismos a través de las técnicas de recuento de unidades formadoras de colonia (UFC).

Los resultados confirman que el uso de luz solar simulada promovió las propiedades fotocatalíticas todos los materiales. Los fotocatalizadores dopados con plata, ZnO-Ag y TiO<sub>2</sub>-Ag alcanzaron reducciones de hasta -2.54 y -1.11 Unidades logarítmicas tras 10 minutos de reacción, respectivamente. Para el caso de Wustita, ZnO y TiO<sub>2</sub> tras la irradiación de luz se obtuvieron resultados de -3.42, -2.47 en 60 minutos y -2.13 en 30 minutos Unidades logarítmicas respectivamente, en el proceso de desinfección de *E. Coli*. Estos resultados subrayan la importancia de la irradiación de luz en los POAs y la activación del material fotocatalítico para superar la Energía de Gap.

En cuanto a los agentes oxidantes, el peroxídisulfato (PDS) demostró ser el más eficaz en la desinfección sin luz, reduciendo la concentración de *Escherichia coli* en -2.75 log tras 60 minutos de reacción. Sin embargo, la combinación de PMS con luz aumentó aún más su eficacia, logrando una reducción de -4.6 unidades logarítmicas en el mismo intervalo de tiempo, equivalente a una inactivación del 99.99% de la población inicial de bacterias. Estos hallazgos destacan el potencial de los agentes oxidantes basados en persulfato para mejorar los POAs cuando se implementan en conjunto con fotocatalizadores y luz.

Los resultados revelaron que el proceso fotocatalítico con TiO<sub>2</sub>-Ag (concentración de 10mg/L) con la presencia de PMS a una concentración de 0.1 mM mostró la mayor eficiencia en la desinfección del microorganismo de *Escherichia Coli*, logrando una reducción de hasta -6 unidades logarítmicas (UFC)/mL. La combinación de wüstita con PDS y luz alcanzó la mayor inactivación bacteriana, con una reducción de -5.13 unidades logarítmicas para *Escherichia Coli* y -3.62 para *Enterococcus Sp* en un tiempo de reacción de 60 minutos. Este resultado demuestra la efectividad de integrar estos tres elementos para maximizar la generación de radicales reactivos y, por ende, la desinfección microorganismos presentes en agua. La presencia de luz no solo mejora la eficiencia de los fotocatalizadores, sino que también potencia la actividad de los agentes oxidantes, resultando en una mayor eliminación de patógenos. Este tipo de interacciones fueron cuantificadas a través de la implementación de modelos cinéticos de Hom, Mafart y Bifásico siendo este quien se acopla en mayor medida a los procesos de desinfección.

The growing scarcity of fresh water and the increased demand due to population growth have highlighted the need to develop sustainable technologies for the treatment and reuse of wastewater to improve the quality of the effluent and allow its use for various purposes, including agricultural, urban, industrial, recreational or environmental, as long as it meets the quality criteria established by legislation. In this context, the present document focuses on the evaluation of the efficiency of different photocatalytic materials in the context of the implementation of Advanced Oxidation Processes (AOPs) in disinfection, using *Escherichia coli* and *Enterococcus Sp.* as model bacteria, to improve the safety and quality of water.

This study investigated the application of photocatalysts based on zinc oxide (ZnO), titanium oxide (TiO<sub>2</sub>) and iron oxide (FeO), as well as two materials modified/doped with silver (ZnO/Ag and TiO<sub>2</sub>/Ag). These materials were previously characterised by researchers from the Institute of Materials Science (Joint Centre University of Seville-CSIC) in Seville and the Water and Environmental Health Group of the University of Zaragoza. Properties such as band gap value, surface area and identification of chemical species in the material make them promising photocatalysts for water remediation. These materials were evaluated under two additional factors: firstly, the conditions of simulated solar light irradiation and, secondly, the incorporation of oxidising agents such as peroxymonosulphate (PMS), peroxydisulphate (PDS) and hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Consequently, combinations were evaluated for microbial disinfection using colony forming unit (CFU) counting techniques.

The results confirm that the use of simulated solar light enhanced the photocatalytic properties of all materials. The silver-doped photocatalysts, ZnO-Ag and TiO<sub>2</sub>-Ag, achieved reductions of up to -2.54 and -1.11 log units, respectively, after 10 min of reaction. In the case of Wüstite, ZnO and TiO<sub>2</sub> after light irradiation, results of -3.42, -2.47 in 60 minutes and -2.13 in 30 minutes logarithmic units, respectively, were obtained in the disinfection process of *E. coli*. These results highlight the importance of light irradiation in AOPs and the activation of photocatalytic material to overcome the energy gap.

Among the oxidants, peroxydisulphate (PDS) proved to be the most effective in disinfection without light, reducing the concentration of *Escherichia coli* by -2.75 log after 60 min of reaction. However, the combination of PMS with light further increased its efficacy, achieving a reduction of -4.6 log units in the same time interval, equivalent to 99.99% inactivation of the initial bacterial population. These results highlight the potential of persulfate-based oxidants to enhance AOPs when used in conjunction with photocatalysts and light.

The results revealed that the photocatalytic process with TiO<sub>2</sub>-Ag (concentration of 10 mg/L) in the presence of PMS at a concentration of 0.1 mM showed the highest efficiency in the disinfection of *Escherichia coli*, achieving a reduction of up to -6 logarithmic units (CFU)/mL. The combination of wüstite with PDS and light achieved the highest bacterial inactivation, with a reduction of -5.13 logarithmic units for *Escherichia coli* and -3.62 for *Enterococcus Sp.* in a reaction time of 60 minutes. This result demonstrates the effectiveness of integrating these three elements to maximize the generation of reactive radicals and, consequently, the disinfection of microorganisms present in water. The presence of light not only improves the efficiency of photocatalysts but also enhances the activity of oxidizing agents, resulting in greater pathogen elimination. These interactions were quantified through the implementation of Hom, Mafart, and Biphasic kinetic models, with the latter fitting the disinfection processes the best.

### 1.1 Introducción

La creciente escasez de los recursos hídricos, sequías prolongadas y aumento en la demanda de agua debido a aumento de población mundial, comprometen la disponibilidad de agua dulce. Estos hechos impactan directamente la salud humana y el equilibrio ecológico, los cuales fueron reconocidos en los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS), especialmente el ODS 6 *Agua Limpia y Saneamiento*. En este sentido, se han establecido estrategias que favorecen su conservación, uso eficiente y sostenible. Entre las alternativas planteadas se encuentra su reutilización y el desarrollo de nuevas tecnologías de regeneración que garanticen su calidad.

En el marco de la normativa vigente en España sobre reutilización de las aguas depuradas, RD 1620/2007 y la Regulación (EU) 2020/741 del Parlamento Europeo y del Consejo de 25 mayo de 2020 se introduce la definición de aguas regeneradas, entendiéndose por éstas como aguas residuales depuradoras que en su caso han sido sometidas a un proceso de tratamiento adicional o complementario que permite asegurar su calidad al uso al que se destinarán. Según las características fisicoquímicas y microbiológicas de estas aguas se clasifican y se asignan posibles usos. Para muchos de los usos contemplados en la normativa es necesario reducir la concentración de *Escherichia Coli*, por lo que es de interés estudiar mecanismos capaces de lograr procesos desinfección que garanticen y favorezcan las medidas propuestas para el uso razonable, sostenible y seguro del agua regenerada.

Dentro de las formas habituales de desinfección, la cloración es una de las técnicas más utilizadas, esta técnica presenta ciertos inconvenientes debido a la reacción del cloro con la materia orgánica restante en el agua y por consiguiente la formación de los trihalometanos (THM) como lo pueden ser el cloroformo, clorodibromometano, bromoformo y bromodiclorometano (Emilie Helte, 2022). En consecuencia, la incorporación de procesos alternativos a la cloración, en aguas que presentan un mayor contenido en materia orgánica como es el caso de las aguas residuales urbanas depuradas, es de elevado interés. En este sentido, es de interés realizar la evaluación de nuevas tecnologías alternativas como los procesos de oxidación avanzada que pueden complementar las técnicas convencionales. De esta forma se busca garantizar la seguridad para el reúso de agua en términos de la eliminación de contaminantes recalcitrantes, persistentes y/o perjudiciales y así favorecer seguridad ambiental y la salud humana.

Los procesos de oxidación avanzada incluyen una variedad de técnicas diseñadas para degradar los contaminantes orgánicos y microbiológicos presentes en las aguas depuradas, un ejemplo de ello son los procesos basados en ozono, los reactivo Fenton, así como la fotocatalisis heterogénea, siendo esta última alternativa una técnica de proceso particularmente destacable. Esta técnica utiliza la irradiación de luz solar o luz artificial para iniciar la generación del par electrón-hueco que favorecen la formación de especies oxidantes que a su vez interactúan con los contaminantes, facilitando su proceso de degradación o inactivación bacteriana. En consecuencia, es interesante comprender el

funcionamiento y capacidad de nuevos fotocatalizadores como una alternativa a las técnicas convencionales de cloración y ozonización. (Murcia-Cascante, 2020) (Murcia-J-J, 2016)

## 1.2 Objetivos

El objetivo general es evaluar materiales fotocatalíticos basados en óxido de hierro, óxidos de zinc y óxidos titanio en procesos de oxidación avanzada dirigidos a la eliminación de indicadores bacterianos de contaminación bacteriana en matrices acuosas.

Dicho objetivo comprende los objetivos secundarios que se detallan a continuación:

- Estudiarla capacidad desinfectante de los tratamientos de oxidación avanzada basados en diferentes materiales fotocatalíticos de óxido de hierro, óxidos de Titanio y óxidos de Zinc
- Diferenciar la capacidad de materiales de óxidos de Titanio y óxidos de Zinc modificados con Ag en procesos de desinfección
- Determinar el efecto de la adición de agentes oxidantes de (peroxídisulfato, peroxímonosulfato o Peróxido de Hidrógeno) durante proceso de fotocatalisis heterogénea con materiales basados en óxidos de Hierro, óxidos de Zinc y óxidos de Titanio

Este trabajo de investigación ha sido desarrollado en el grupo de investigación Agua y Salud Ambiental de la Universidad de Zaragoza, su enfoque en el desarrollo de tecnologías para la identificación y mitigación de la contaminación en agua se alinea con los ODS y eficiente de los recursos hídricos. El autor agradece el soporte económico de la investigación desde las convocatorias TED2021-129267B-I00 por MCIN/AEI/ 10.13039/501100011033 y “Unión Europea NextGenerationEU/PRTR”, así como a la financiación del Gobierno de Aragón (grupo B43\_23R, grupo de referencia “Agua y Salud Ambiental”)

## 2 Control microbiológico en aguas residuales urbanas

---

### 2.1 Presencia de microorganismos en aguas residuales urbanas

Las aguas residuales urbanas tienen un origen variado ya que se generan en los domicilios, servicios, industrias que vierten al alcantarillado municipal, etc. Este conglomerado de afluentes agrupa un grado de contaminación principalmente de carácter orgánico y biodegradable (Krenkel, 2015).

Aunque la depuración de aguas residuales en una EDAR es eficaz para eliminar numerosos contaminantes, el agua tratada todavía puede contener diversos microorganismos patógenos (virus, bacterias y protozoos). Cabe destacar que la presencia de estos microorganismos patógenos en el agua tratada no solo puede implicar un riesgo para la salud humana al ser transmisores de enfermedades, sino también causar turbidez, mal olor e incrementar la demanda de oxígeno que puede tener repercusión en el equilibrio medioambiental.

Para caracterizar las aguas en términos microbiológicos, habitualmente se usan indicadores de contaminación fecal, como *Escherichia coli*, como parámetros control, hallazgos de concentraciones en ordenes de magnitud entre  $10^6$  a  $10^9$  UFC/g, los convierte en un parámetro de gran importancia a controlar. El *E. coli* se caracterizan por tener forma de bacilos (varillas) y por ser de tipo Gran-negativas, anaerobias facultativas, y mesófilas. Existen varias cepas de *E. Coli* algunas de las cuales son patógenas para los humanos, causando infecciones gastrointestinales, urinarias y otras enfermedades. Por ejemplo, la cepa *E. coli* O157 es bien conocida por su capacidad para producir toxinas que pueden causar serias enfermedades intestinales (Lázaro, 2017) (Mosteo et al., 2013). Por tanto, resulta un indicador útil como indicador de calidad del agua, tal como se menciona en el Real Decreto 1620/2007 Anexo 1 criterios de calidad para la reutilización de las aguas según sus usos de España,

En particular, la reutilización de aguas residuales urbanas depuradas está regulada por e el RD 1620/2007, en el que se establecen límites máximos para *Escherichia coli* como un indicador de la contaminación microbiológica por lo que se considera de interés comprender cómo diferentes métodos de desinfección pueden influir en su inactivación y desinfección. Es importante recordar que la resistencia de las bacterias a los agentes desinfectantes puede variar considerablemente, dependiendo del género y la especie (Giovanna Ferro a, 2016). Lo que resulta útil comparar la inactivación de *E. coli* con la de otros microorganismos, como *Enterococcus sp*, debido a que es un microorganismo Gran-positivo de origen fecal. Este presenta células esféricas u ovoides (cocos) en parejas o cadenas cortas, no esporuladas, a veces inmóviles, son bacterias anaerobias facultativas y mesófilas. Algunas especies representativas de este género son *E. faecalis*, *E. faecium*, *E. avium* entre otros. Sin embargo, tipos de enterococos como *E. faecalis*, son patógenos que pueden llegar a ser oportunista dentro de su huésped donde puede llegar a producir infecciones urinarias y endocarditis por lo que representa un interés de salud. (Lázaro, 2017)

Estudios previos llevados a cabo por el grupo de investigación muestran en aguas residuales urbanas la presencia de indicadores bacterianos que varían entre  $10^4$  y  $10^6$  UFC/100ml, los cuales llegan a las plantas de tratamiento de aguas residuales (EDAR). A pesar de la existencia de métodos convencionales de tratamiento (ej. Cloración) altamente eficaces para la inactivación de bacterias, existen microorganismos de mayor complejidad pueden persistir incluso en presencia de iones como el hipoclorito ( $OCl^-$ ) o el ácido hipocloroso. sumando a lo dicho la presencia de la producción significativa de compuestos organoclorados nocivos como lo son principalmente los trihalometanos. El tratamiento con ozono también demuestra ser altamente efectivo contra las bacterias y evita la producción de THMs, no obstante, el incremento notable del costo de operación lo convierte en una alternativa poco rentable a largo plazo, de ahí la oportunidad de explorar alternativas que convengan en el equilibrio de ser eficientes frente al proceso de desinfección, así como su costo de operación. (Davies-Colley, Donnison, & Speed, 1997) .

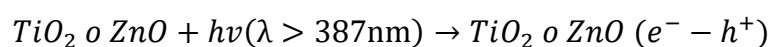
## 2.2. Fundamentos de la fotocatalisis como POAs para la desinfección.

Los procesos de oxidación avanzada (POAs) son técnicas caracterizadas por su capacidad para generar radicales hidroxilos, que son especies altamente reactivas, capaces de transformar y, en algunos casos,

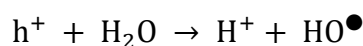
mineralizar contaminantes persistentes. Los POAs también han sido evaluados en procesos de desinfección alternos a los métodos tradicionales de tratamiento de aguas residuales (Xuechun Wang Jiana Jinga, 2023). Estos procesos son versátiles y encuentran aplicaciones en diversos tipos de aguas, como residuales, superficiales, de pozo, de mar, etc (REF). Por tanto, pueden contribuir a la mejora de la calidad de las aguas y la promoción de la reutilización sostenible del recurso hídrico, lo que tiene un impacto significativo en la calidad de las aguas regeneradas y la protección de la salud pública.

La inclusión de materiales fotocatalíticos busca convertir la energía fotónica en energía química. Fuentes como la luz solar, la luz UV artificial o la luz visible, en presencia de materiales fotocatalíticos, pueden fomentar la generación de pares electrón (e<sup>-</sup>) huecos (h<sup>+</sup>). A partir de ello los electrones excitados pueden pasar de la banda de valencia (VB) hasta la banda de conducción (CB) superando el valor energético asociado al band gap o zona prohibida que separa en los semiconductores las CB y VB, como se muestra en Ilustración 1 y su reacción en la Ecuación 1. Los pares electrón-hueco (e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup>) pueden inducir reacciones redox Ecuación 2. Los agujeros pueden oxidar agua y aniones de hidróxido para producir radicales hidroxilos Ecuación 3. A su vez, los electrones pueden reducir el oxígeno disuelto para formar radicales aniónicos superóxidos, que pueden evolucionar a radicales hidroxilos, radicales perhidroxilo o peróxido de hidrógeno Ecuación 4 (Chen et al., 2005). Este proceso de fotocatalisis está intrínsecamente relacionado con la energía de los fotones cuya propiedad cambia de forma inversamente proporcional a la longitud de onda ( $\lambda$ ) al ser expresada como  $E = hc/\lambda$  siendo (h) y (c) la constante de Planck y Velocidad de la luz respectivamente) (Shilpa Mishra, 2023). Es por ello por lo que, para activar eficientemente un fotocatalizador, es esencial que la luz incidente tenga una longitud de onda lo suficientemente corta, lo que se traduce en una energía suficientemente alta. Un ejemplo de ello es el uso de las longitudes de onda del espectro UV. Sin embargo, cuando se evalúa el efecto de la irradiación con luz solar, es importante mencionar que esta incluye una gama de longitudes de onda diferentes. Estas variaciones en las longitudes de onda afectan el aporte energético necesario para superar la banda prohibida (*band gap*) del material fotocatalítico. (Carbajo J., 2017)

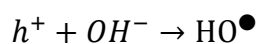
Ecuación 1



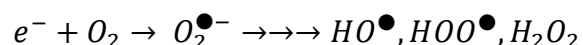
Ecuación 2

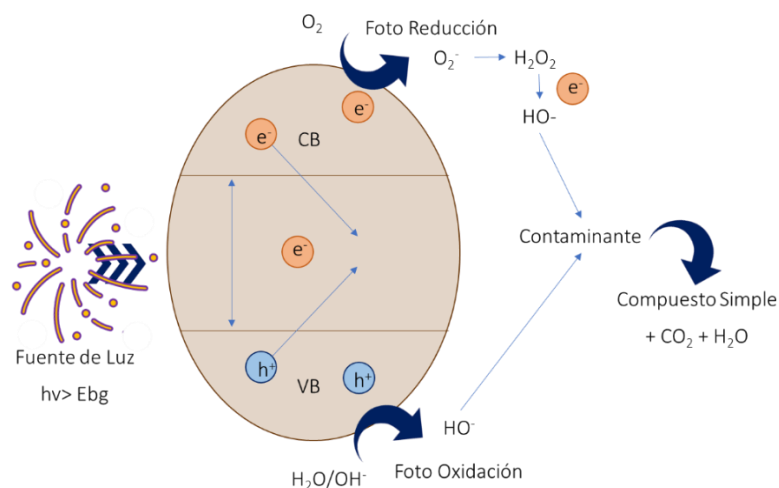


Ecuación 3



Ecuación 4





*Ilustración 1: Mecanismo de interacción en procesos de fotocatalisis adaptación de (Shilpa Mishra, 2023)*

La incorporación de semiconductores como catalizadores ha suscitado un gran interés en el campo de la fotocatalisis heterogénea aún más al ser introducidos dentro de los procesos de tratamientos de agua. alguno de los materiales más comúnmente utilizados se encuentra como  $ZrO_2$ ,  $SnO_2$  y  $CdS$  (Mendiara-Sarah, 2013). Sin embargo, el dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) y oxido de Zinc ( $ZnO$ ) poseen un comportamiento intrínseco favorable ante la irradiancia de luz natural o artificial. Esta preferencia se atribuye a la excepcional fotoactividad de dichos materiales, su bajo coste y su notable estabilidad química, que lo convierten en una opción segura y fiable (Quiónes, 2020). A pesar de sus ventajas, estas interacciones entre material fotocatalítico y medio no está exento de una elevada tasa de recombinación de portadores de carga, que afecta negativamente a su eficiencia. Además, el  $TiO_2$  presenta una escasa absorción de luz en el espectro visible, lo que restringe su eficacia en condiciones de luz solar o luz visible. Para superar estas limitaciones inherentes, estudios previos incorporan procesos de dopaje metales nobles como Ag, Au, etc. y no metales para dichos materiales con diferentes aniones, como  $SO_4^{2-}$  y  $F^-$ , o cationes como  $Cu^{2+}$  y  $Fe^{3+}$ , que ha demostrado ser prometedor para alterar sus propiedades electrónicas y reducir la recombinación de portadores de carga (REF). La adición de metales nobles y la manipulación de la orientación de las facetas del cristal mejoran aún más su eficacia. Estos materiales se han propuesto como posibles fotocatalizadores con diversos grados de éxito, lo que refleja los esfuerzos en curso por encontrar soluciones más eficaces para la captación de luz y la separación de portadores de carga en aplicaciones fotocatalíticas. (Murcia, 2020) (Murcia-J-J, 2016). Por su parte, el material de hierro es un material comercial, parte de desechos de la industria siderúrgica, dicho material fue caracterizado por el grupo de Agua y Salud Ambiental de la Universidad de Zaragoza registrando valores reportados en literatura como se muestra en la Tabla 1., (Herzi, Sebais, & Boudine, 2019) (Murcia, 2020) (Jojoa-Sierra, 2022)

Tabla 1: Energía de banda de Valencia para el material Fotocatalítico reportado en literatura.

| Fotocatalizador                | Band Gap       | Referencia                                    |
|--------------------------------|----------------|---|
| ZnO                            | 3.44 eV        | (Jafarova & Orudzhev, 2021)                   |
| ZnO/Ag 7%w                     | 3.26 eV        | (Herzi, Sebais, & Boudine, 2019)              |
| TiO <sub>2</sub>               | 3.20 eV        | (JIANG Lijuan, 2012)                          |
| TiO <sub>2</sub> /Ag 5%w       | 1.75 – 2.75 eV | (Hari, Joseph, Mathew, & Radhakrishnan, 2012) |
| FeO                            | 2.34 eV        | (Ashraf, Mahmood, & Riaz, 2017)               |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 2.21 eV        | (Jojoa-Sierra, 2022)                          |

*Técnicas de caracterización de Materiales Fotocatalíticos (Murcia, 2020)*

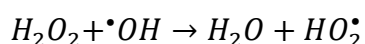
Estudios previos realizados en el grupo de investigación “Agua y Salud Ambiental” de la Universidad de Zaragoza han demostrado que los materiales fotocatalíticos a base de óxido de titanio a diferentes concentraciones son efectivos contra diferentes microorganismos, como *Escherichia coli*, *Enterococcus sp.*, y varias especies del género *Pseudomonas*. Específicamente, se ha encontrado que *Pseudomonas Aeruginosa*, un patógeno oportunista presente en medios acuáticos puede ser desinfectado mediante el uso de POAs, su cuantificación resulta en la capacidad de cuantificar y dimensionar equipos a través del estudio cinético para llevar a cabo dichos procesos de desinfección. (Quiónes, 2020). Finol Javier y colaboradores exponen la evaluación de la Inactivación de *Escherichia coli* presente en aguas de salida de depuradora mediante diferentes técnicas, como cloración y procesos de oxidación avanzada., como la ozonización, el sistema peroxona (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), la fotólisis (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/radiación UV/visible), la fotocatalisis (TiO<sub>2</sub>/ radiación UV/visible). (Finol, 2013) (Lázaro, 2017). El resultado de ello son desarrollos que buscan determinar fortalezas y debilidades de cada técnica y contribuir en el conocimiento entorno a su viabilidad y eficiencia.

Estudios previos en los POAs es la oxidación mediante el uso de agentes oxidantes, este tipo de procesos ha demostrado una alta eficiencia en la eliminación de microorganismo en un corto período de 60 minutos (Giovanna Ferro a, 2016). La inclusión de estos compuestos interactúa en uno de los inconvenientes presentes dentro de la fotocatalisis, la recombinación del par hueco-electrón, que, en ausencia de un aceptor de electrones adecuado, limita la efectividad del proceso. Por lo que la estrategia de inhibir este efecto de recombinación es añadir otros aceptores de electrones a la reacción que, además, contribuyan a aumentar la producción de ROS. Es ahí donde la generación de radicales que interactúan en reacciones de oxidación se ve fomentada a que dicha tecnología convirtiéndola en una alternativa efectiva y prometedora en el tratamiento de aguas contaminadas y en la lucha contra la propagación de microorganismo en el medio ambiente. (Yingying Zhang, 2016).

Es entonces donde el uso de agentes oxidantes como el peróxido de hidrogeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), peroxímonosulfato (PMS) y peroxídisulfato (PDS) en los últimos años han sido de interés debido a sus propiedades intrínseca para transformarse en especies altamente reactivas que pueden oxidar la materia organiza. Por tanto, la inclusión de estos agentes a los tratamientos fotocatalíticos puede fomentar la reducción de microorganismo. (Jaesang Lee, 2020)

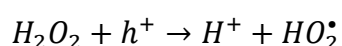
En la Tabla 2 se presentan las reacciones de generación de radicales en función del oxidante utilizado. El uso de agentes oxidantes externos como el  $H_2O_2$  es habitual en procesos fotocatalíticos aplicados al tratamiento de aguas. Su funcionamiento se basa en la generación de radicales que oxidan y asocian con estructuras de los contaminantes reduciendo así su actividad u oxidándolo hasta compuestos de estructura simple como dióxido de carbono u otros como se muestra en Ecuación 5.

*Ecuación 5: generación de Radicales*



Es importante mencionar que la presencia de agentes oxidantes sumado a la presencia de irradiación de luz solar fomenta la generación de radicales de mayor potencial de oxidación, como peróxido de Hidrogeno como se muestra en Ecuación 6 de igual manera la interacción de agentes oxidantes correspondiente a la familia de persulfatos será motivo de estudio para cuantificar su actividad en procesos de oxidación avanzad. (Rayaroth, Aranvindakumar, & Shah, 2022)

*Ecuación 6: Generación de Radicales tras Irradiación de Luz UV*



*Tabla 2: Reacciones de Generación de agentes oxidantes*

| Compuesto                          | Generación en Medio                                | Potencial de Oxidación      | Generación por Irradiación   |
|------------------------------------|--|-----------------------------|--|
| Peróxido de Hidrógeno ( $H_2O_2$ ) | $H_2O_2 + \cdot OH \rightarrow H_2O + HO_2\cdot$   | $E^\circ_{H_2O_2} = 1.77 V$ | $H_2O_2 + h^+ \rightarrow H^+ + HO_2\cdot$                           |
| Peroxímonosulfato (PMS)            | $HSO_5^- + H_2O \rightarrow SO_5^{2-} + H_3O^+$    | $E^\circ_{PMS} = 1.88 V$    | $HSO_5^{2-} + SO_5^{2-} + h^+ \rightarrow HSO_4^- + SO_4^{2-} + O_2$ |
| Peroxídisulfato (PDS)              | $K_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow 2SO_4^{2-} + H_3O^+$ | $E^\circ_{PDS} = 1.82V$     | $K_2S_2O_5 + h^+ \rightarrow 2SO_4^- + 2K^+$                         |

Este trabajo de investigación tiene por fin el planteamiento de evaluar la capacidad potenciadora de algunos oxidantes en combinación con fotocatalizadores para procesos de desinfección de microorganismos como lo son *Escherichia Coli* y *Enterococcus Sp.*

### 3 Materiales y métodos

#### 3.1 Selección de los fotocatalizadores

En este trabajo de investigación se utilizan cinco materiales fotocatalíticos,  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $TiO_2-Ag$ ,  $ZnO-Ag$  y  $FeO$ . Características como baja toxicidad, posibilidad de ser activados bajo luz solar y efectividad en la degradación de contaminantes orgánicos (Carbajo J., 2017) sugieren un buen desempeño a la hora

de usarlos en procesos de desinfección. Los materiales fotocatalíticos basados en  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  y sus correspondientes dopajes fueron obtenidos y caracterizados en el Instituto de Ciencias de los Materiales (Centro Mixto Universidad de Sevilla-CSIC) de Sevilla, mientras el grupo de investigación Agua y Salud Ambiental de la Universidad de Zaragoza fue quien caracterizó el material de Hierro bajo las técnicas expuestas en la Tabla 3. Los resultados de dicha caracterización fueron reportados en previos artículos y exponen que, en el caso de los análisis XRD para  $\text{ZnO}$ , revelaron picos de difracción correspondientes a la fase hexagonal pura del tipo wurtzita, por tanto, se confirma la presencia de Óxidos de Zinc.

*Tabla 3: resumen de técnicas de caracterización utilizadas para materiales fotocatalíticos. (Murcia-Cascante, 2020) (Murcia-J-J, 2016)*

| Técnica de Análisis | Significado   | Características Obtenidas   |
|---------------------|---|---|
| XRD                 | Difracción de Rayos X (X-ray Diffraction)   | Identificación de fases y estructura cristalina                           |
| XRF                 | Fluorescencia de Rayos X (X-ray Fluorescence)   | Composición química elemental cualitativa y cuantitativa                  |
| SBET                | Área de Superficie Específica de Brunauer-Emmett-Teller   | Área de superficie específica   |
| SEM                 | Microscopía Electrónica de Barrido (Scanning Electron Microscopy)   | Morfología y estructura superficial                                       |
| XPS                 | Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (X-ray Photoelectron Spectroscopy)                                    | Composición química y estados de oxidación de los elementos superficiales |
| UV-Vis DRS          | Espectroscopia de Reflectancia Difusa Ultravioleta-Visible (Ultraviolet-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy) | Propiedades ópticas, como el band gap y absorción de luz                  |

En el contexto de la investigación de materiales fotocatalíticos destacan propiedades como lo es el tamaño y la geometría cristalina, la composición de la fase, la cristalinidad, el área superficial específica a nivel físico. Sin embargo, la presencia de dopantes y las características texturales y de superficie ofrecen características propias del fotocatalizador que establecen el rendimiento dentro de los procesos de oxidación. Uno de los materiales que ha atraído considerable atención en este ámbito es el óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ), el cual exhibe una destacada promesa como fotocatalizador en aplicaciones de degradación de contaminantes orgánicos bajo la irradiación solar. El  $\text{ZnO}$ , caracterizado como un semiconductor de tipo  $n$ , se distingue por su amplio ancho de banda de energía de 3.25 eV (Tabla 1) y la capacidad de generar cantidades significativas de radicales hidroxilos ( $\cdot\text{OH}$ ), radicales de peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) y radicales superóxidos ( $\cdot\text{O}_2^-$ ) (Shinde, Tambade, & Chaskar, 2017). Por su parte, el  $\text{TiO}_2$ , caracterizado por ser un semiconductor estable y no tóxico conserva la característica de semiconductor tipo  $n$  más se distingue por su estructura cristalina con posibilidad de composición entre sus configuraciones de anatasa y rutilo, la anatasa tiene un ancho de banda de 3.2 eV, mientras que el rutilo tiene un ancho de banda de 3.0 eV. Ambas fases pueden absorber luz UV más es de

preferencia la configuración de anatasa ya que esta es más activa. (A-Hu, 2013). Jojoa y colaboradores registraron valores de caracterización para la Wustita como material fotocatalítico con una banda prohibida de 2.1 eV y especies de  $Fe^{3+}$  en la superficie, dicho material funcionó como semiconductor y catalizador en reacciones heterogéneas tipo foto-Fenton ante la característica de estructura cristalina centrada en la cara. (Jojoa-Sierra, 2022)

Desde el Grupo de Fotocatálisis Heterogénea y Aplicaciones del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla se reportan datos de caracterización de para los materiales basados en  $TiO_2$  y  $ZnO$ . De hecho, para los fotocatalizadores de  $TiO_2$  se describen los picos de difracción característicos de la fase anatasa, conocida por su alta actividad fotocatalítica, lo que la hace ideal para aplicaciones en la purificación del agua, sensores y celdas solares. Su estructura cristalina tetragonal y su band gap permiten absorber luz UV y generar especies reactivas de oxígeno. A pesar de ser menos estable térmicamente que otras fases como el rutilo, la anatasa es preferida en muchas aplicaciones debido a su eficiencia en procesos fotocatalíticos. Así mismo, para el análisis de DRX del material  $TiO_2$  dopado con plata ( $TiO_2$ -Ag 5%) reportan la incorporación de plata cúbica que corresponde a  $Ag^0$ , que favorece en la reducción de microorganismos en diferentes aspectos, primero actúa como un captor de electrones, reduciendo la recombinación de pares electrón-hueco generados durante la irradiación, además de ello sus propiedades antibacterianas debido a la liberación iones  $Ag^+$  (Murcia-J-J, 2016), que son altamente tóxicos para una amplia gama de microorganismos. Por último, al extender el rango de absorción de  $TiO_2$  dentro espectro visible, se incrementa su eficiencia bajo luz solar directa y fuentes de luz visible artificial. (Murcia, 2020). Otras características como el área superficial y el band gap se muestran en la tabla 4, los cuales demuestran que los materiales dopados podrían ser activados mediante luz solar evitando así el uso, gasto y manipulación de lámparas fuera del rango visible. (Murcia-J-J, 2016) (Hari, Joseph, Mathew, & Radhakrishnan, 2012)

Tabla 4: Características Básicas de materiales fotocatalíticos a estudiar (Murcia-J-J, 2016) (Jojoa-Sierra, 2022)

| Material Fotocatalítico                  | Sbet<br>m <sup>2</sup> /g | Band Gap<br>Ev |
|--|---------------------------|----------------|
| TiO <sub>2</sub> -I(HF)                  | 56,80                     | 3,28           |
| TiO <sub>2</sub> -I(HF)-Ag5%             | 50,98                     | 3,68           |
| ZnO-400                                  | 30,20                     | 3,25           |
| ZnO/Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (5%) | 26,10                     | 3,28           |
| FeO                                      | 108,7                     | 2.1            |

### 3.4. Preparación de Cepas bacterianas

El seguimiento de la efectividad de los procesos evaluados se realizó a través de la determinación de la concentración de las unidades formadoras de colonia por mililitro (UFC/mL). Los ensayos fueron realizados usando *Escherichia coli*. Los resultados de mayor interés serán testeados posteriormente con *Enterococos Sp* para contrastar dichos tratamientos con la naturaleza de cada una de las bacterias tal y como se muestra en la Tabla 5

Tabla 5: Características de *Escherichia Coli*- *Enterococos Sp* como microorganismo de estudio.

| Característica                 | Descripción  | Descripción  |
|--------------------------------|--|--|
| Bacteria                       | <i>Escherichia Coli</i>  | <i>Enterococos Sp</i>  |
| Género                         | Enterobacteriácea  | Enterococcus   |
| Hábitat                        | Tipo de bacteria comúnmente encontrada en los intestinos de humanos y animales.  | Ubicuos, se encuentran en el entorno y el cuerpo humano  |
| Tinción de Gram                | Gram Negativa  | Gram positivas   |
| Forma                          | Alargada y Cilíndrica (Bacilo)   | Cocos (esféricos)  |
| Requisito de Oxígeno           | anaerobia facultativa (pueden crecer en presencia o ausencia de oxígeno)   | Anaerobios facultativos (pueden crecer en presencia o ausencia de oxígeno)   |
| Patogenicidad                  | Puede provocar síntomas como diarrea (que puede ser sanguinolenta), calambres abdominales, náuseas y vómitos   | Algunas cepas pueden causar infecciones en humanos, especialmente en personas inmunocomprometidas (Duerkop B.A., 2012) |
| Resistencia a los Antibióticos | <i>E. coli</i> ha desarrollado resistencia a múltiples clases de antibióticos, lo que dificulta el tratamiento de las infecciones causadas por esta bacteria | Los <i>Enterococcus</i> pueden desarrollar resistencia a múltiples antibióticos.                                       |
| Metabolismo                    | adaptable y puede cambiar según las condiciones del entorno, lo que le permite a la bacteria sobrevivir y crecer en una variedad de nichos ecológicos.       | Metabolismo fermentativo, a menudo utilizado en la fermentación de alimentos   |
| Adaptabilidad Ambiental        | Tolerancia a una amplia gama de condiciones ambientales  | Tolerancia a una amplia gama de condiciones ambientales  |

Inicialmente, se debe realizar la selección y preparación de los medios de cultivo adecuados, tales como agar nutritivo, MacConkey o Slanetz and Bartley, esto en función del tipo específico de bacterias que se desea cultivar. Además, es fundamental la esterilización de todos los instrumentos y materiales a utilizar, como placas de Petri, pipetas y lanzas de recolección para evitar cualquier tipo de contaminación cruzada. La muestra bacteriana es extraída desde una bacteria de referencia proveniente del Stock del grupo de investigación de Agua y Salud Ambiental de la universidad de Zaragoza, muestra que ha sido recolectada y almacenada bajo condiciones que preserven su viabilidad hasta su posterior uso.

Posteriormente se prepara una suspensión de bacteria concentrada, a partir de la muestra de referencia que está almacenada, con un asa de siembra previamente esterilizada se siembra la bacteria por agotamiento en agar nutritivo, para posteriormente ser sometida a condiciones de incubación que en función del espécimen será entre 24 o 48 horas para *E. Coli* y *Enterococcus Sp* respectivamente.

Una vez se llega a la etapa de crecimiento máximo, se preparan suspensiones bacterianas que serán usadas para la fortificación de agua destilada estéril. Cabe resaltar que se han realizado análisis de inactivación en agua destilada como medio para garantizar el estado inicial de microorganismo, en la que no se ha registrado ningún efecto alguno durante el tiempo de tratamiento. Esa fortificación debe garantizar el mismo orden de magnitud en la concentración de bacterias a estudiar para constatar su repetitividad. Para verificar esta concentración en unidades formadoras de colonia inicial (UFC<sub>0</sub>), se relaciona el valor de la absorbancia de un espectrofotómetro a una longitud de 625nm con respecto a las UFC de *E. Coli*, dicha curva conocida como Curva de McFarland, representa la densidad Celular de *E. Coli* en función de la absorbancia a una longitud de onda predeterminada tal y como se evidencia en Anexo 2: Regresión de McFarland absorbancia a 625 nm vs Log (UFC/ml).

No obstante, para identificar y cuantificar la concentración inicial de *Enterococcus Sp* es necesario encontrar aquella relación entre absorbancia a una longitud de onda específica y logaritmo de las unidades formadoras de colonias, este procedimiento llevado a cabo a un valor específico de 625 nm como se evidencia en el Gráfico 1 esto con el fin de realizar la experimentación de comparativa entre las dos especies de microorganismos desde los mismos parámetros iniciales como lo es la concentración inicial (UFC<sub>0</sub>). Este proceso ha sido desarrollado y cuantificado a través del cálculo de una curva de calibración para evaluar la concentración de *Enterococcus spp*. La cual se ha establecido mediante la siembra de disoluciones a diferentes absorbancias, medidas que se han realizado por triplicado para cada punto de datos, garantizando así la fiabilidad y la reproducibilidad de los resultados obtenidos.

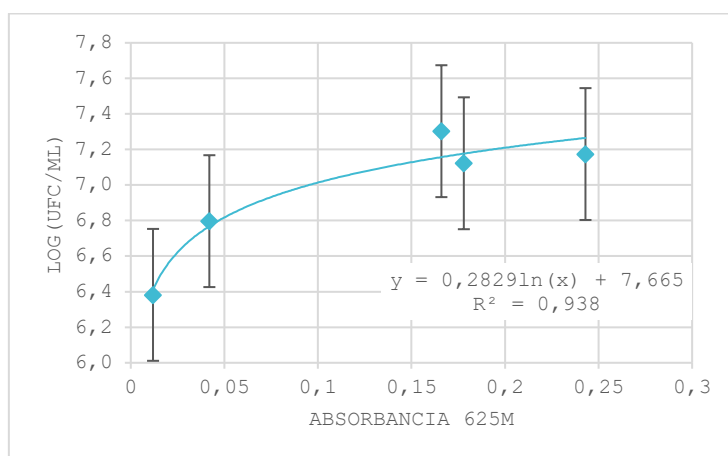


Gráfico 1: Curva de calibración mostrando la relación entre la absorbancia a 625 nm y concentración de *Enterococcus* en log (UFC/ml).

### 3.5. Procedimiento experimental, condiciones de Operación y análisis microbiológico

El proceso experimental propuesto tiene como objetivo principal evaluar la eficacia de tres agentes principales: Material Fotocatalítico, Agente Oxidante, e irradiación de Luz. Estos parámetros desencadenarán el proceso de inactivación de *Escherichia coli*, llevando consigo el proceso de desinfección. Para ello, se prepara una muestra de agua con una concentración bacteriana lo equivalente a una concentración inicial de 10<sup>6</sup> UFC, exhibiendo un valor de absorbancia entre 0,020 y 0,030 a 625nm para *E. Coli*. Los ensayos se llevan a cabo en reactores de vidrio con capacidad de 250

mL. Se adicionan 200 mL de agua destilada, 1mg/L de fotocatalizador a cada reactor y fortifican con alícuotas de la suspensión bacteriana descrita previamente. El sistema se agita durante 5 – 10 min antes de tomar la muestra de tiempo inicial. Se implementarán sistemas basados en la fotocátalisis utilizando óxido de zinc (ZnO) y óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), tanto en sus formas puras como la alternativa de dopaje con plata al 5% en peso (ZnO/Ag y TiO<sub>2</sub>/Ag), por último, una alternativa como lo es el óxido de Hierro (FeO) también conocido como Wustita.

Estos experimentos se llevarán a cabo bajo condiciones controladas de luz solar simulada utilizando la cámara Atlas Suntest CPS+/XLS+ Ilustración 2, la cual proporciona una base consistente para determinar la eficacia de cada tratamiento. La irradiación se realizará mediante una lámpara instalada en este equipo, capaz de emitir luz en un espectro de longitud de onda de 300 a 800 nm. Este rango incluye la luz UVA y parte de la UVB, además del espectro de luz visible de 390 a 700 nm.



*Ilustración 2: Cámara solar Atlas Suntest CPS+/XLS extraído de ( ATLAS MATERIAL TESTING SOLUTION, 2024)*

Otro punto para tener en cuenta es la intensidad de irradiación, para controlar dicha variable la cámara solar cuenta con el un sistema de control cuya función define un valor de 500W/m<sup>2</sup> valor equivalente al 50% de la intensidad de la radiación natural ecuatorial al medio día, y cuyo valor es estudiado como punto de referencia en procesos de irradiancia, sin mencionar la capacidad de regulación a través de la cuantificación de temperatura a un valor máximo de 35 °C, registro obtenido durante el proceso a través de la inclusión de un termómetro dentro del medio. Además, se realizaron experimentos en ausencia de radiación con la intención de determinar la capacidad del material en la oscuridad de desinfectar.

Además, se explorará la influencia de los oxidantes como el peroxímonosulfato (PMS), el Peroxídisulfato (PDS) y Peróxido de Hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) en una concentración equivalente a 0.01 mMolar. Las soluciones de agentes oxidantes son preparadas previamente al experimento, esto con el fin de reducir la posibilidad de degradación propia del agente, o la descomposición de este como lo es en el caso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. En adición a ello existe la posibilidad de estar bajo la presencia y ausencia de luz. La finalidad de utilizar estos agentes oxidantes busca potenciar la generación de especies reactivas de oxígeno, cuyo aporte es clave para la degradación de contaminantes orgánicos y la desactivación de patógenos tal y como se describe en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..** Los resultados esperados de esta metodología proporcionarán información sobre la capacidad desinfectante de los materiales fotocatalíticos y oxidantes evaluados.

Tabla 6: Resumen Operacional de Procedimiento Experimental.

| Parámetros de Reacción            |                                  |           |
|-----------------------------------|----------------------------------|-----------|
| Volumen de Reacción               | 150                              | ml        |
| Bacteria                          | <i>E. Coli – Enterococcus Sp</i> | -         |
| Concentración Inicial de Bacteria | $10^6$                           | UFC/ml    |
| Tiempo de toma de muestra         | 0, 5 – 10 – 20 – 30 – 60         | Minutos * |
| Concentración de Fotocatalizador  | 10                               | mg/litro  |
| Irradiación de Luz                | Según Experimento                | -         |

\*Los tiempos de toma de muestras pueden variar según el crecimiento microbiológico obtenido

Durante todos los ensayos, se realiza la toma de muestra a diferentes tiempos en tubos Eppendorf con un máximo de 60 minutos de tratamiento, esta recolección de muestras es llevadas para su posterior siembra. Para lograr cantidades cuantificables se lleva a cabo mediante diluciones seriadas, realizando reducciones en múltiplos de 10 en disoluciones de agua destilada previamente esterilizada. tal y como se muestra en la Ilustración 3: Esquema del método de diluciones seriadas.

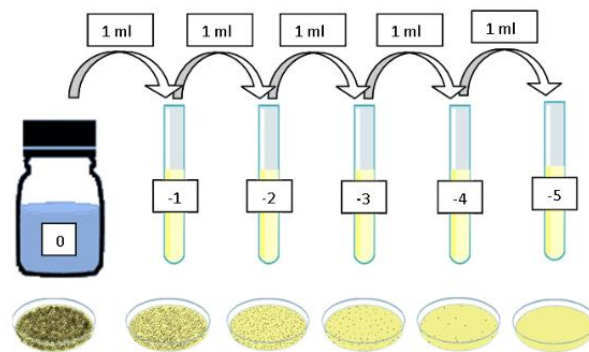


Ilustración 3: Esquema del método de diluciones seriadas

Una vez se tienen las disoluciones elegidas, se procede a la adición en placas de agar en función de la bacteria estudiada realizando un vertido de 100µl a través de micropipeta y realizando su distribución uniforme en la superficie del agar, como se muestra en **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**

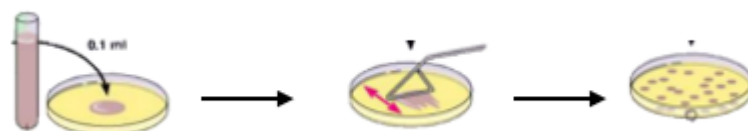


Ilustración 4: siembra por extensión tras toma de muestra de procedimiento en marcha.

Terminada la siembra se procede al proceso de incubación con un ambiente óptimo para su crecimiento con temperaturas de  $37 \pm 1$  °C y  $41 \pm 1$  °C para *E. Coli* y *Enterococcus Sp* respectivamente es puesto en marcha. Con el objetivo de estancia de un período de incubación adecuado, que

generalmente se estipula en 24 y 48 horas para *E. Coli* y *Enterococcus Sp* respectivamente, las bacterias activas habrán crecido durante este periodo formando colonias visibles.

Finalmente, se realiza el conteo de las colonias usando un contador de colonias o manualmente bajo una luz adecuada donde cada colonia representa una unidad formadora de colonia (UFC) y cuyo valor da paso al cálculo de concentración de bacterias en la muestra original, utilizando el factor de dilución correspondiente. Es clave mencionar que para llevar a cabo un recuento correcto el número de colonias presente en las placas no debe ser muy alto, ya que algunas colonias pueden fusionarse, ni muy bajo para que la cantidad de colonias sea significativa en el método de siembra en superficie con un intervalo de 30 - 300 UFC. (Shilpa Mishra, 2023) (Lázaro, 2017) representado por la Ilustración 4

Ecuación 7

$$\frac{UFC}{100\text{ ml}} = \frac{UFC}{\text{ml Muestra Analizado}} * F_d * 100\mu\text{l}$$

La Tabla 7 **Error! No se encuentra el origen de la referencia.** resume los experimentos realizados, es importante mencionar que todos los ensayos fueron realizados mínimo por duplicado para garantizar su reproducibilidad y la confiabilidad de los resultados presentados.

Tabla 7 Resumen de árbol de decisión para proceso de experimentación

| Experimento | Material Fotocatalítico                 | Irradiación Luz | Agente oxidante               | Experimento | Material Fotocatalítico                 | Irradiación Luz | Agente oxidante               |
|-------------|---|-----------------|-------------------------------|-------------|---|-----------------|-------------------------------|
| No 1        | -                                       | Con Luz         | -                             | No 14       | TiO <sub>2</sub> / TiO <sub>2</sub> -Ag | Con Luz         | PMS                           |
| No 2        | -                                       | Sin Luz         | -                             | No 15       | FeO                                     | Con Luz         | PDS                           |
| No 3        | FeO                                     | Con Luz         | -                             | No 16       | ZnO/ZnO-Ag                              | Con Luz         | PDS                           |
| No 4        | ZnO/ZnO-Ag                              | Con Luz         | -                             | No 17       | TiO <sub>2</sub> / TiO <sub>2</sub> -Ag | Con Luz         | PDS                           |
| No 5        | TiO <sub>2</sub> / TiO <sub>2</sub> -Ag | Con Luz         | -                             | No 18       | FeO                                     | Sin Luz         | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> |
| No 6        | FeO                                     | Sin Luz         | -                             | No 19       | ZnO/ZnO-Ag                              | Sin Luz         | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> |
| No 7        | ZnO/ZnO-Ag                              | Sin Luz         | -                             | No 20       | TiO <sub>2</sub> / TiO <sub>2</sub> -Ag | Sin Luz         | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> |
| No 8        | TiO <sub>2</sub> / TiO <sub>2</sub> -Ag | Sin Luz         | -                             | No 21       | FeO                                     | Sin Luz         | PMS                           |
| No 9        | FeO                                     | Con Luz         | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | No 22       | ZnO/ZnO-Ag                              | Sin Luz         | PMS                           |
| No 10       | ZnO/ZnO-Ag                              | Con Luz         | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | No 23       | TiO <sub>2</sub> / TiO <sub>2</sub> -Ag | Sin Luz         | PMS                           |
| No 11       | TiO <sub>2</sub> / TiO <sub>2</sub> -Ag | Con Luz         | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | No 24       | FeO                                     | Sin Luz         | PDS                           |
| No 12       | FeO                                     | Con Luz         | PMS                           | No 25       | ZnO/ZnO-Ag                              | Sin Luz         | PDS                           |
| No 13       | ZnO/ZnO-Ag                              | Con Luz         | PMS                           | No 26       | TiO <sub>2</sub> / TiO <sub>2</sub> -Ag | Sin Luz         | PDS                           |

Para incentivar las interacciones del material fotocatalítico una de las características principales se establece en el requerimiento de un valor mínimo de energía necesario para a través de luz fomentar la generación de  $e^-$  y  $h^+$  durante el tiempo de reacción. Dicha energía de valencia deberá de ser superada por la energía suministrada

### 3.3. Modelos Cinéticos e Inactivación Microbiana

La tasa de muerte logarítmica es un concepto fundamental durante la inactivación bacteriana, este concepto describe la reducción exponencial de una población bacteriana bajo condiciones de tratamiento específico y bajo el cual es posible comparar diferentes tipos de tratamientos cuantitativamente. Matemáticamente, se modela mediante la relación entre la población que sobrevive tras un tratamiento ( $N_t$ ) y la población inicial de bacterias ( $N_0$ ) tras la implementación de procedimiento con constante de inactivación ( $k$ ) tras un tiempo ( $t$ ) como se muestra en la Ecuación 8

*Ecuación 8: Descripción de Inactivación bacteriana.*

$$\mathbf{Log\left(\frac{N_0}{N_t}\right) = log(N_0) - log(N_t) = -kt}$$

Esta relación implica que la reducción de la población bacteriana es proporcional al número de células presentes en cada instante, resultando en una curva de inactivación que se representa como una línea recta en una gráfica semilogarítmica, con la pendiente  $k$  indicando la eficacia del tratamiento de inactivación. (Rayaroth, Aranvindakumar, & Shah, 2022)

El valor  $k$ , también conocido como tasa de inactivación, proporciona información cuantitativa para la comparativa de procesos de desinfección, debido a la caracterización de la velocidad del proceso de inactivación. Por ejemplo, un valor alto de  $k$  indica una rápida disminución de la población bacteriana. Sin mencionar, el concepto de D-valor, este término representa el tiempo necesario para lograr una reducción de un logaritmo (90%) en la población bacteriana, está inversamente relacionado con  $k$  según la Ecuación 9. Este D-valor es esencial en la planificación de procesos de esterilización y desinfección, ya que permite ajustar los parámetros de tiempo y concentración para asegurar la eliminación eficiente de microorganismos.

*Ecuación 9: Reducción de 90% de la población bacteriana.*

$$\mathbf{D = \frac{1}{k * log(10)}}$$

Además de ello, las unidades logarítmicas de inactivación pueden expresarse también como porcentajes de inactivación, una ejemplificación de acuerdo con la Tabla 8 Donde para una inactivación del 90% de la población bacteriana inicial, es necesario una reducción mayor a 1 unidad logarítmica. (Shilpa Mishra, 2023)

Tabla 8: Equivalencias Unidades logarítmicas de inactivación y porcentaje de inactivación. (I, 2006)

| Unidades logarítmicas de Inactivación (ILU) | Porcentaje de Inactivación |
|---|----------------------------|
| 0.5 Log                                     | 68%                        |
| 1 log                                       | 90%                        |
| 2 log                                       | 99%                        |
| 3 log                                       | 99,90%                     |
| 4 log                                       | 99,99%                     |
| 5 log                                       | 99,999%                    |
| 6 log                                       | 99,9999%                   |

En la presente investigación, se ha optado por seleccionar los modelos de inactivación dentro del conjunto de modelos matemáticos disponibles. Estos modelos analizan la tasa de mortalidad de poblaciones bacterianas durante el proceso de tratamiento. El objetivo es describir y predecir el nivel de inactivación bacteriana en función del tiempo, al aplicar cada uno de los tratamientos de desinfección estudiados bajo condiciones específicas definidas en este trabajo, a pesar de la existencia de diferentes modelos que describen procesos de desinfección.

El modelo de Hom descrito en 1972 es una generalización del modelo de Chick-Watson que incorpora una relación no lineal entre la concentración del desinfectante y la tasa de inactivación microbiana. La ecuación se expresa como

Ecuación 10

$$\log\left(\frac{N_t}{N_0}\right) = -k C^n t^m \rightarrow -k^* t^m$$

Donde  $N(t)$  es el número de organismos en el tiempo  $t$ ,  $N_0$  hace referencia al número inicial de microorganismo,  $k$  es la constante de inactivación y  $C$  es la concentración de desinfectante elevado a una constante  $m$  que expone el grado de no linealidad. No obstante, dicho modelo cuenta con la simplificación mediante la inclusión de la concentración en una constante de velocidad aparente ( $k^* = kC^n$ ). Este modelo es particularmente útil en sistemas donde la eficacia del desinfectante no aumenta linealmente con su concentración, permitiendo así una mejor optimización de los procesos de desinfección en función de las características específicas del sistema y del desinfectante. (Lázaro, 2017)

El modelo bifásico, propuesto por Pruitt y Kamau en 1993, describe la inactivación microbiana considerando dos subpoblaciones distintas de microorganismos con diferentes susceptibilidades al desinfectante. Dicho modelo se describe a continuación:

Ecuación 11

$$\log\left(\frac{N_t}{N_0}\right) = \log(P * e^{-k_1 t} + (1 - P) * e^{-k_2 t})$$

Este modelo propone la existencia de dos subpoblaciones de microorganismos esta distinción menciona una población más susceptible y una más resistente. Referenciado como P y (1-P) respectivamente. Además de ello las constantes  $k_1$  y  $k_2$  son las constantes de inactivación correspondientes a cada población. Este modelo captura de manera más realista la variabilidad en la resistencia microbiana dentro de una población, proporcionando una herramienta robusta para diseñar estrategias de desinfección que sean eficaces contra tanto los microorganismos más susceptibles como los más resistentes (Lázaro, 2017).

El modelo de doble exponencial y el modelo de Weibull se emplean para describir la inactivación microbiana en sistemas donde la cinética no sigue un comportamiento de primer orden simple. Esta mención se realiza para aquellos modelos que tienen cambios de velocidad durante el proceso, lo que genera cambios de pendiente dando como resultado curvas de desinfección como se describe a continuación:

*Ecuación 12*

$$\log\left(\frac{N_t}{N_0}\right) = -\left(\frac{t}{\delta}\right)^p$$

Donde  $\delta$  es el parámetro de escala que corresponde con el tiempo necesario para reducir la primera unidad logarítmica de la población microbiana en factor de 10.  $p$  es el parámetro de forma que ajusta la curva de inactivación o cuando  $p > 1$ , la curva tiene una forma convexa, mientras que cuando  $p < 1$  la curva tiene una forma cóncava. Finalmente, en el caso de que  $p=1$  la ecuación estará describiendo un modelo lineal de primer orden. (Lázaro, 2017)

Todos los modelos son valiosos para entender la complejidad de la inactivación microbiana en condiciones reales, proporcionando un marco más flexible para el diseño y la evaluación de procesos de desinfección en el tratamiento de aguas.

#### 4 Análisis y Discusión de Resultados

---

##### ***-Resultados de experimentos fotocatalíticos basados en, $TiO_2$ , $ZnO$ y $FeO$***

La activación de materiales fotocatalíticos en los procesos de desinfección requiere el uso de Irradiación/Fotocatalizador para desencadenar las reacciones de oxidación que generan especies que interactúan con los diferentes microorganismos y compuestos presentes en aguas. El primer bloque de resultado hace referencia a la evaluación del proceso de desinfección exclusivamente de los materiales fotocatalíticos en presencia y ausencia de luz.

La capacidad de desinfección de cada material bajo luz solar simulada, así como los experimentos de control en la oscuridad se muestran en las Gráfico 2 - 4. En las gráficas 2-3, se puede apreciar la reducción de *E. coli* ante la presencia de luz sola y la luz con los diferentes materiales fotocatalíticos. Como se puede observar, bajo irradiación de luz se registra una disminución de -0,17 unidades

logarítmicas tras un periodo de 60 minutos de reacción, esto como consecuencia del daño a nivel de ADN, otras moléculas celulares que puede ocasionar la generación de especies reactivas de oxígeno sometiendo al microorganismo a un estrés oxidativo o incluso la disrupción de la membrana celular (Marta, 2019).

El dopaje con metales de transición, como la plata (Ag), es una estrategia eficaz para mejorar la eficiencia fotocatalítica de materiales como ZnO y TiO<sub>2</sub> bajo la irradiación de luz visible acompañada de Luz UV. Este proceso implica la introducción de átomos de plata en la estructura cristalina del material lo que modifica sus propiedades electrónicas, ópticas y estructurales. Estas alteraciones aportan beneficios y mejoran notablemente mecanismos donde los electrones generados en la banda de conducción pueden ser capturados por los átomos de plata, mientras que los huecos en la banda de valencia se mantienen activos para oxidar contaminantes. Otro apartado a mencionar del dopaje con plata es la posibilidad de activación con la energía correspondiente a la luz visible aumentando el rango bajo el cual pueden ser irradiados o lo equivalente a una activación en condiciones de menor energía, Es importante mencionar que la inclusión de dicho material proporciona propiedades bactericidas ante la presencia de nanopartículas de plata que a su vez pueden liberar iones Ag<sup>+</sup>, que son altamente tóxicos para una amplia gama de microorganismo. (Herzi, Sebais, & Boudine, 2019) (Shinde, Tambade, & Chaskar, 2017)

Así mismo, de la Gráfico 2 se observa que los fotocatalizadores dopados con plata tienen mejor desempeño al reducir hasta 6 unidades logarítmicas de la concentración bacteriana pasados 20 minutos. El dopaje de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y ZnO con Ag, emerge como una estrategia para mejorar la actividad fotocatalítica, dado que dicha adición de elemento aumenta la densidad de defectos superficiales y esto repercute en características como geometrías, áreas superficiales en contacto, así como la reactividad, esta reactividad es repercutida por las propiedades intrínsecas que posee la Ag en conjunto con el material fotocatalítico, propiedades como la alta conductividad eléctrica de la Ag permite un transporte más eficiente de electrones a través del material fotocatalítico, lo cual es crucial para reducir la recombinación de pares electrón-hueco. Esta característica se ve reforzada por la formación de una barrera Schottky en la interfaz entre la plata y el semiconductor, que actúa como una trampa para los electrones, mejorando aún más la separación de cargas y asegurando que más electrones estén disponibles para participar en las reacciones de reducción. La capacidad de generar cantidades significativas de radicales hidroxilos ( $\bullet\text{OH}$ ), radicales de peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y radicales superóxidos ( $\text{*O}^{2-}$ ) (Shinde, Tambade, & Chaskar, 2017) siguiendo los mecanismos de reacción expuestos en las ecuaciones 1 a 4 del apartado 2.2. Fundamentos de la fotocatalisis como POAs para la desinfección.

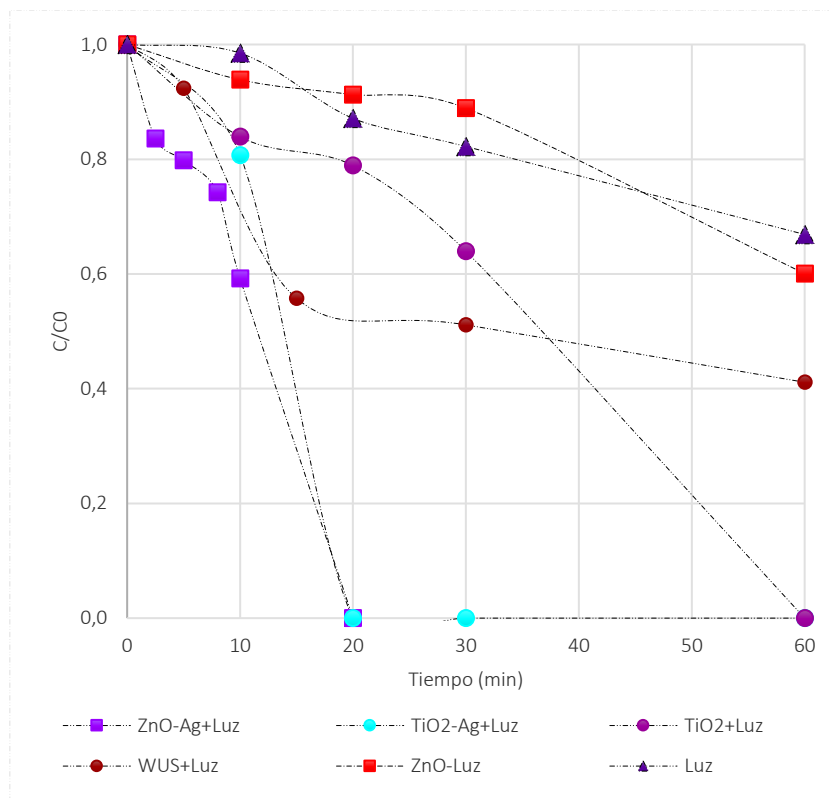


Gráfico 2: Desinfección de *E. coli* en presencia de Materiales Fotocatalítico en presencia de luz

Por su parte el  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  sin Ag y la Wustita no lograron la desinfección completa durante el tiempo evaluado, aunque sí lograron disminuciones de  $-0.20$ ,  $-0.22$  y  $-0.39$  unidades logarítmicas respectivamente, debido a que, sin dopaje con plata, el proceso es más lento. El dopaje con Ag reduce la energía de la banda valencia, particularmente pasando  $3.20$  a  $2.75$  eV y de  $3.44$  a  $3.25$  eV en los fotocatalizadores de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  respectivamente, permitiendo que el material fotocatalítico absorba energía en longitudes de onda del espectro visible, lo que facilita la generación de especies reactivas de oxígeno bajo las condiciones estudiadas (REF). Sin la presencia de plata, la banda prohibida del  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  sigue siendo grande, lo que limita su activación, así como el tiempo de excitación del electro en la banda de conducción, ya que la radiación utilizada tiene un bajo componente en el espectro UVA. En cuanto al material de hierro, aunque absorbe en el espectro de la luz visible y promueve en cierta medida la desinfección su menor band gap en comparación con los materiales basados en  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  (Jojoa-Sierra, 2022), puede tener impacto en la cantidad y capacidad oxidante de las especies generadas. (Jojoa-Sierra, 2022).

Con el objetivo de reconocer el efecto que puede tener los materiales en sí mismos sobre las comunidades bacterianas, se realizaron experimentos de control en ausencia de luz como se muestra en el Gráfico 3. Los materiales dopados con plata producen una mejor inactivación en ausencia de luz debido a las propiedades antimicrobianas de la plata mencionadas anteriormente. El grafica 4 compara las unidades logarítmicas reducidas, para un tiempo de reacción de 30 minutos. Como se puede observar, en presencia de luz se aumentaron su factor de desinfección desde  $-0.46$  a  $-2.67$  para  $\text{ZnO-Ag}$ ,  $-2.67$  a  $> -6.00$  para  $\text{TiO}_2\text{-Ag}$  unidades logarítmicas, de la misma manera se obtuvo una mejora en el proceso de desinfección tras la incorporación de irradiación de luz desde  $-0.66$  a  $-0.69$ ,  $-1.82$  a  $-2.14$

log y -0.69 a -2.84 para los materiales de ZnO, TiO<sub>2</sub> y Wustita respectivamente, esta comparativa en el tiempo 30 evidencia la correcta activación del material fotocatalítico ante la irradiancia de luz.

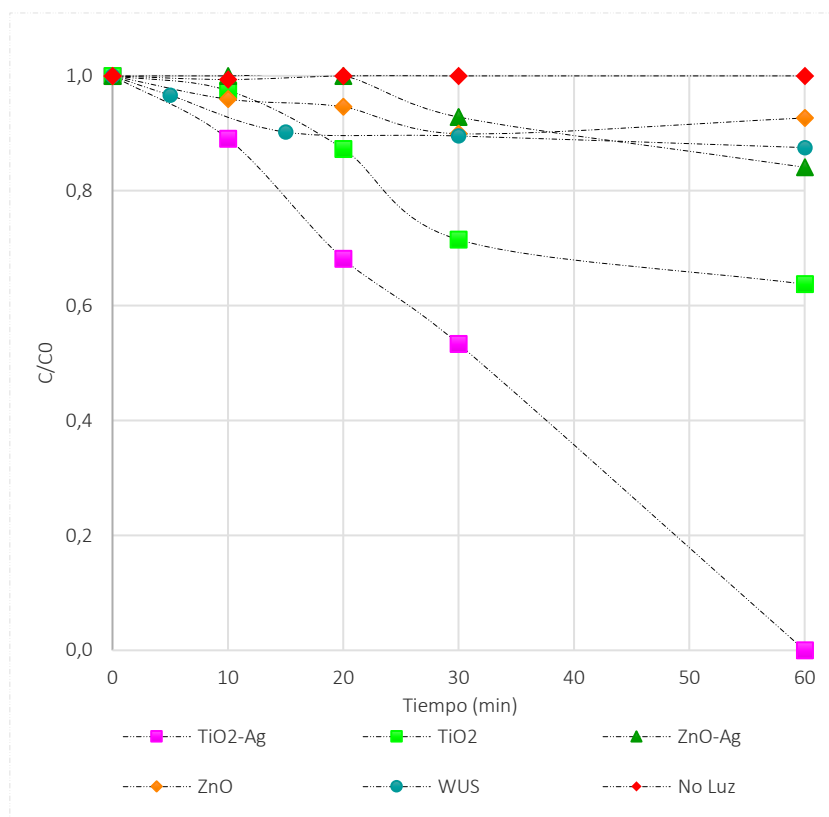


Gráfico 3: Desinfección de E. coli en presencia de Materiales Fotocatalítico sin luz

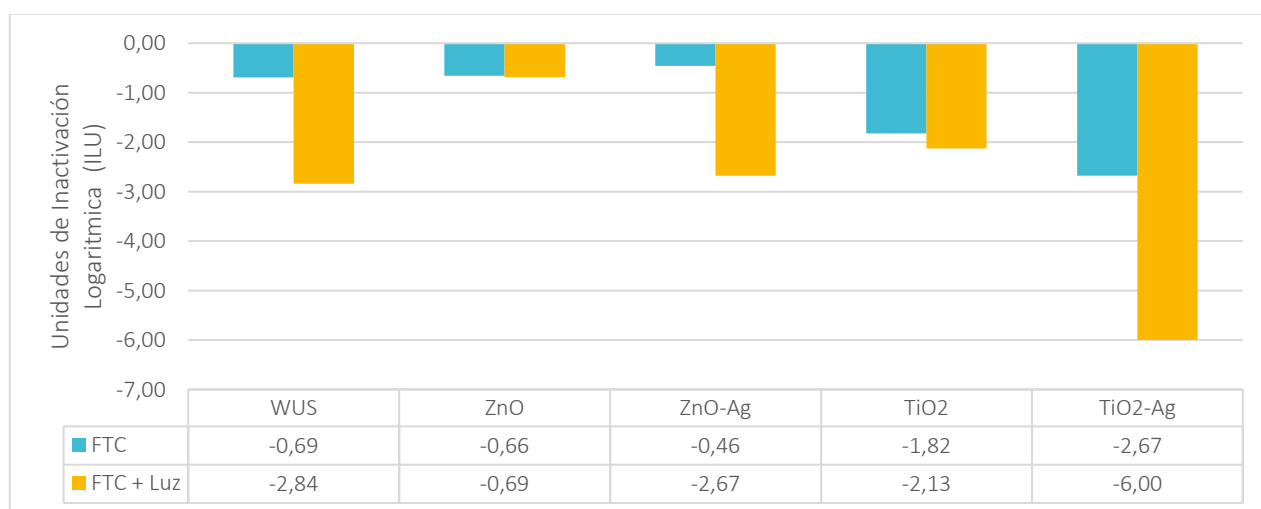


Gráfico 4. Unidades de inactivación logarítmica (ILU) de desinfección de E. Coli a través de procesos de oxidación avanzada con el uso de materiales fotocatalíticos (FTC), **Tiempo de reacción igual a 30 minutos.**

### -Resultados de experimentos agente oxidante y agente oxidante/luz

Una vez evaluados los materiales, se estudia la capacidad de cada uno de los agentes oxidantes propuestos para el proceso de desinfección, esto con el fin de poder diferenciar el rol de cada uno de los componentes a lo largo de los procesos de oxidación avanzada combinados que se discutirá más adelante.

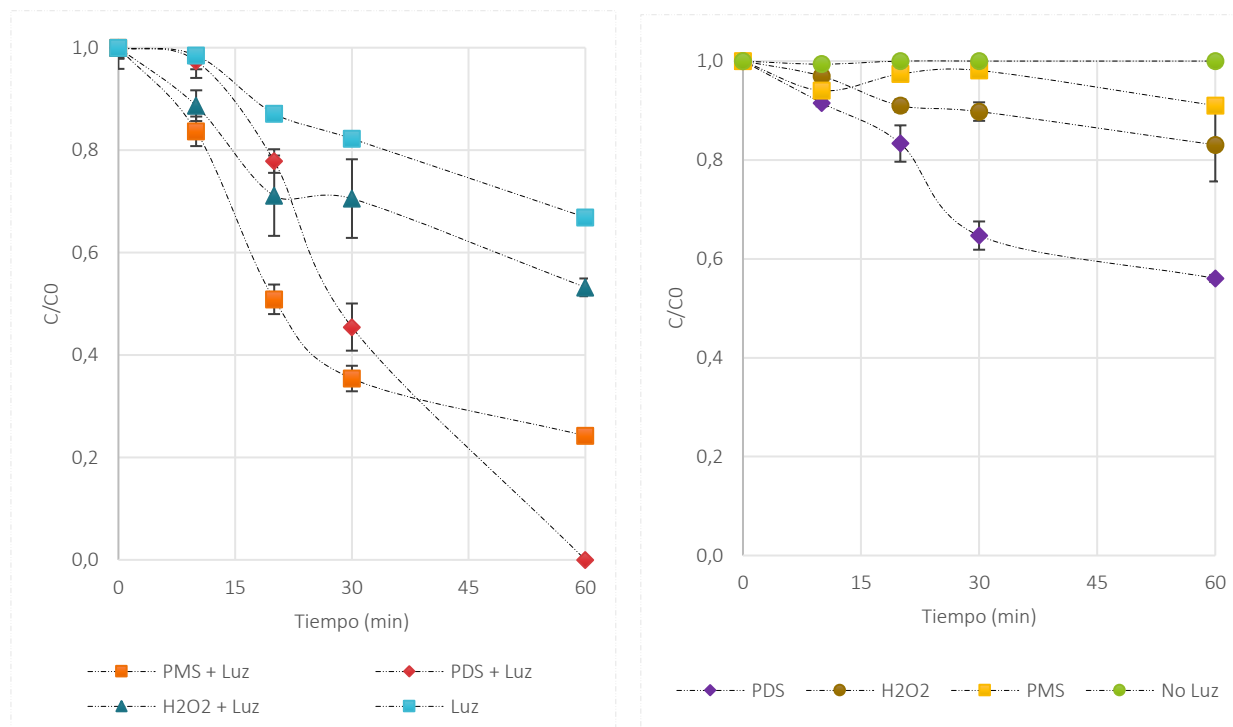


Gráfico 5: Desinfección de E. Coli en presencia de A. Agente Oxidante + Luz / B. Agente Oxidante

Los Gráfico 5A y 5B muestran el proceso de desinfección de E. Coli, bajo la influencia de Agentes Oxidantes con y sin la presencia de Luz. Del Gráfico 5A es posible destacar que la mayor reducción obtenida corresponde a la realizada por PDS llegando a un valor en unidades logarítmicas una reducción de 2,7, por su parte, el PMS y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, lograron reducciones de -2,09 y -2,71 unidades logarítmicas, respectivamente. Por su parte, la gráfica 5B pone en evidencia la capacidad de cada oxidante sin irradiación para inactivar las bacterias estudiadas.

En este contexto, se evidencia que la combinación de irradiación/agente oxidante, presentan un comportamiento similar al de los materiales fotocatalíticos, es decir, que la capacidad de los agentes oxidantes se potencia por la irradiación de luz, generando especies radicalarias altamente reactivos que inducen la inactivación bacteriana. Tal estos radicales afectan la pared celular debilitando así al microorganismo y exponiendo a la generación de organelos o incluso a interacciones con la pared del núcleo celular (Murcia, 2020). Tras un tiempo de reacción de 30 minutos la reducción de unidades logarítmicas para el PMS acompañado de una irradiación con luz es de un valor de -3,94 o lo equivalente a un valor del 99,99 % respecto a la concentración inicial de E. Coli, seguida de -3,39 y -0,64 para el PDS y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como se observa en el Gráfico 6. (Lázaro, 2017)

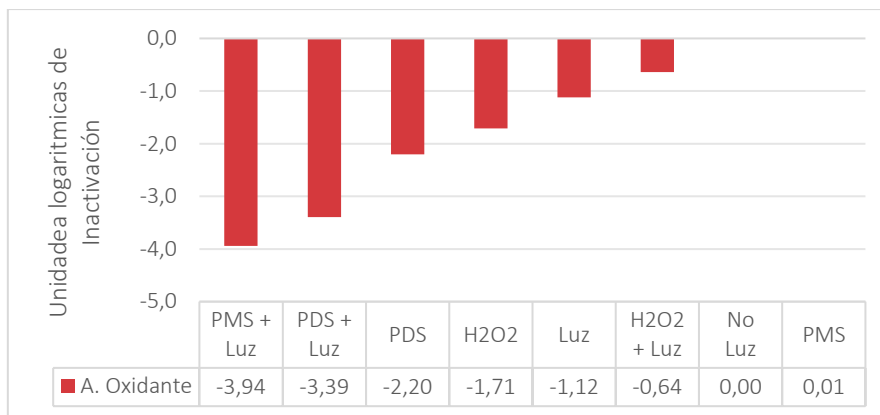


Gráfico 6: Unidades logarítmicas de Inactivación del par Agente Oxidante – Luz en un valor de 30 minutos.

Es importante mencionar que la diferencia en la efectividad de inactivación bacteriana por parte de los agentes oxidantes, tanto en presencia como en ausencia de luz, está relacionado con la naturaleza del compuesto. Tal y como se muestra en la Ilustración 5 es posible activar tales agentes mediante la ruptura del enlace Oxígeno-Oxígeno, que promueve su descomposición hasta la generación de ROS. Esta activación puede ser promovida mediante la transferencia de energía y/o la transferencia de electrones (Jaesang Lee, 2020). Este paso que estudia la capacidad de los oxidantes ofrece un acercamiento para entender y potenciar el comportamiento de los agentes oxidantes beneficiados ante la presencia de luz y su posible mejora al ser combinados con materiales fotocatalíticos.

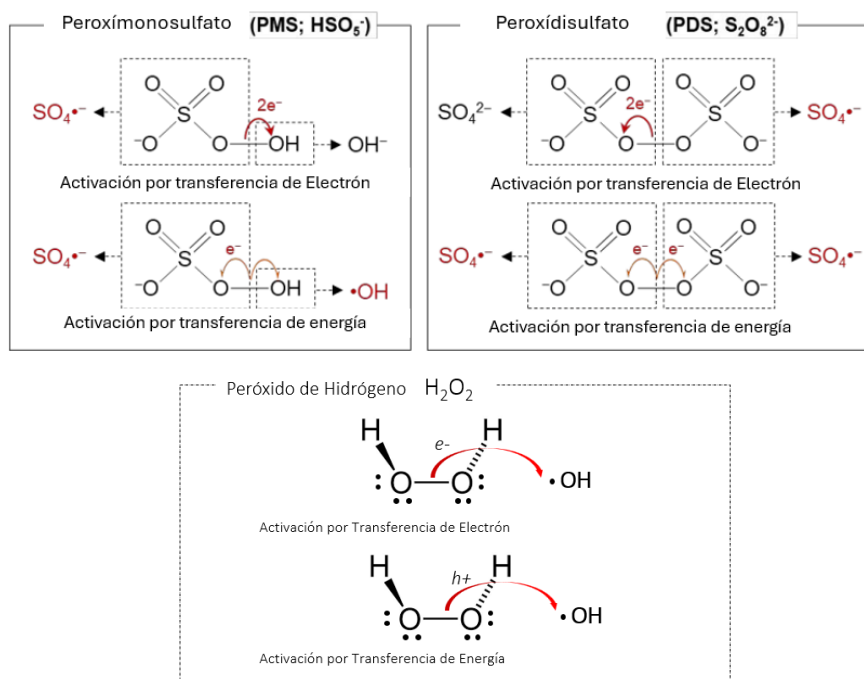


Ilustración 5: Estructura de enlace oxígeno-oxígeno para agentes oxidantes. (Jaesang Lee, 2020)

Es importante mencionar que el PMS es un agente oxidante altamente efectivo debido a su alta energía de disociación, que es de 377 kJ/mol (Jaesang Lee, 2020), considerablemente mayor que la del  $\text{H}_2\text{O}_2$  (PETER ATKINS, 2006), que es de 213 kJ/mol, y la del PDS, que es de 92 kJ/mol (Jaesang Lee, 2020).. Esta alta energía de disociación del PMS implica que se requiere una mayor cantidad de energía para romper su enlace peróxido. Sin embargo, esta liberación de energía se traduce en una activación más efectiva del PMS, permitiendo la formación de radicales sulfatos ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ) mediante la ruptura del enlace peróxido. Esta característica hace que el PMS sea particularmente eficiente en los procesos de oxidación avanzada, ya que la elevada energía involucrada en la disociación facilita una ruta de activación potente que resulta en la generación de especies reactivas de oxígeno, fundamentales para la degradación de contaminantes orgánicos en el agua. (Jaesang Lee, 2020).

**Resultados de experimentos fotocatalíticos basados en  $TiO_2$  y  $ZnO$  sin dopar/ agente oxidante / Luz**

En la Gráfico 7 se reportan los resultados al utilizar los materiales fotocatalíticos sin dopar desarrollados por la Universidad de Sevilla en combinación con agentes oxidantes. Como se observa, se evaluó la capacidad de los sistemas combinados en presencia y ausencia de luz. Así, las Gráfico 7A-7B muestra que durante el proceso con los materiales basados en  $ZnO$  | De igual manera las Gráfico 7C y 7D exponen los resultados para  $TiO_2$ .

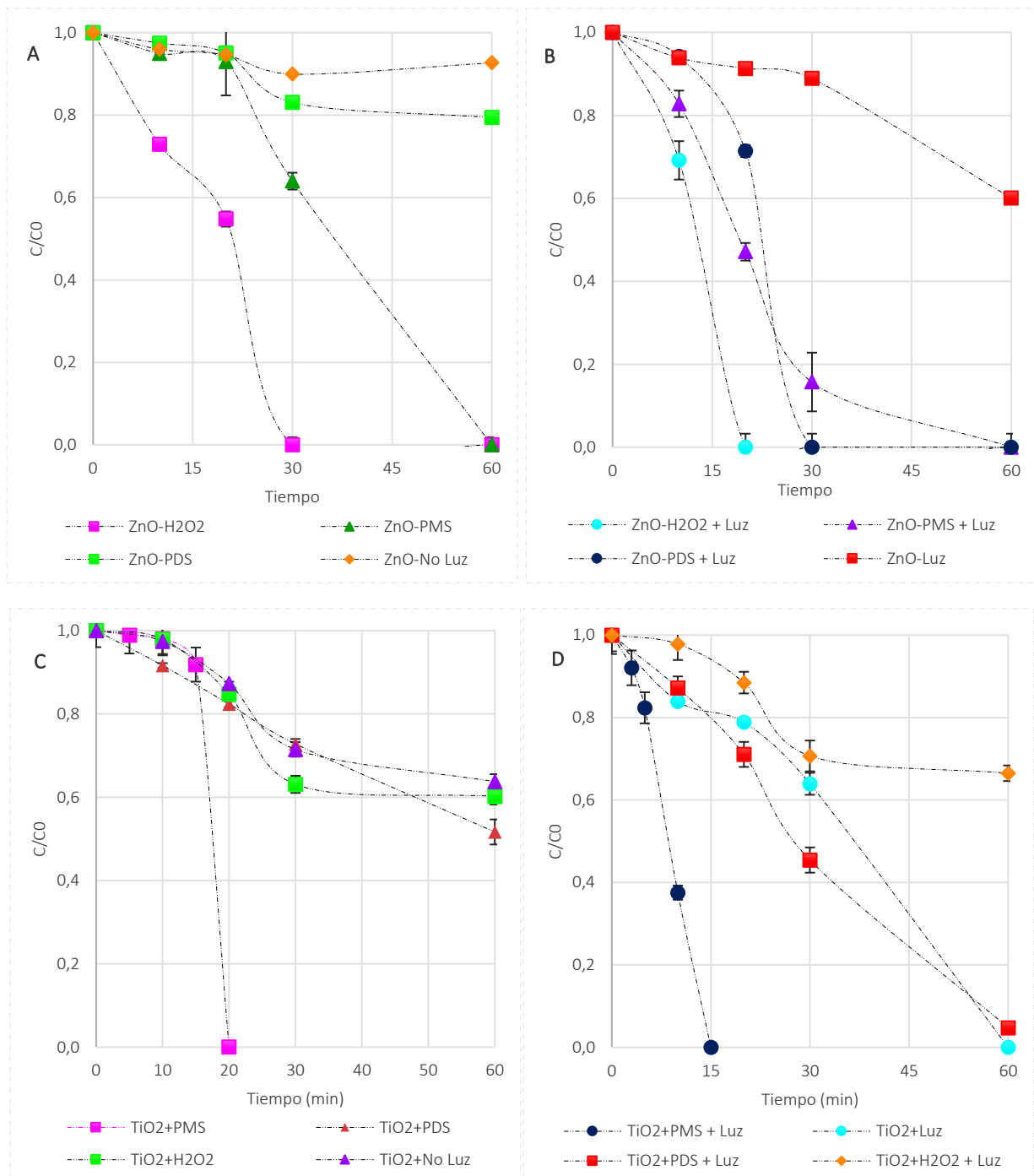


Gráfico 7: Desinfección de *E. Coli* bajo el proceso de Fotocatálisis ante los agentes de reacción:

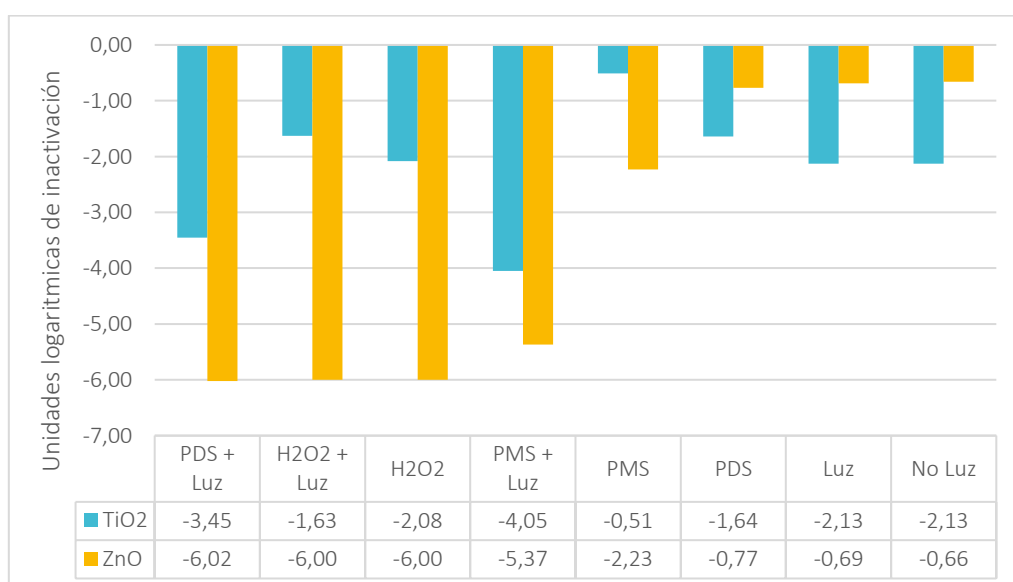
A:  $ZnO$  + Agente Oxidante / B:  $ZnO$  + Agente Oxidante + Luz

C:  $TiO_2$ + Agente Oxidante / D:  $TiO_2$ + Agente Oxidante + Luz

Si bien el proceso de desinfección tras 60 minutos de reacción únicamente en presencia de ZnO llegar a una reducción de tan -0.48 unidades logarítmicas, la incorporación de los agentes oxidantes demuestra reducciones de hasta -2.24 para el PMS, -2.22 para el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y -0.94 para PDS. Por su parte, al incluir la Luz en el sistema, el potencial de actividad del material fotocatalítico y de los oxidante aumentan, mejorando sustancialmente la disminución de la concentración de bacterias, logrando eliminar completamente las UFC en tiempos cercanos a los 20, 30 y 60 minutos para los pares ZnO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Luz, ZnO/PDS/Luz, ZnO/PMS/Luz evidenciado en Gráfico 7A respectivamente.

En cuanto al TiO<sub>2</sub> sin dopar, en los 7C-7D la incorporación de luz en los tratamientos fotocatalíticos con TiO<sub>2</sub> aumenta significativamente la eficiencia de inactivación de microorganismos. En ausencia de luz, TiO<sub>2</sub> combinado con PMS logró una reducción de C/C<sub>0</sub> por debajo del límite de detección en un tiempo menor a 20 minutos. Además, bajo irradiación, TiO<sub>2</sub> + PMS + Luz redujo C/C<sub>0</sub> por debajo del límite de detección en solo 15 minutos, evidenciando una mejora sustancial. Otras combinaciones, como TiO<sub>2</sub> + PDS + Luz y TiO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + Luz, también mostraron reducciones significativas, alcanzando valores de C/C<sub>0</sub> de por debajo de 0.2 respectivamente más con periodos de reacción de hasta 60 minutos. Estos resultados subrayan la posible sinergia entre luz y agentes oxidantes para optimizar los procesos de desinfección.

Pese a conocer las tendencias del desarrollo del proceso en función de C/C<sub>0</sub> cuyo principio otorga el comportamiento de la velocidad con la que se desinfectan los distintos procesos, los valores finales de concentración de unidades logarítmicas ofrecen una perspectiva acerca de la efectividad del proceso. Dicho esto, vemos como a pesar de que la triada ZnO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Luz poseer el menor tiempo para una reducción por debajo del límite de detección posee un valor de reducción de -3.00 unidades logarítmicas, más el valor del arreglo ZnO/PMS/Luz registra una inactivación de -6.37, convirtiendo esta configuración como aquella con mejor desempeño para el material de ZnO.



*Gráfico 8: Unidades logarítmicas de Inactivación del Triadas Fotocatalizador sin dopar + Agente Oxidante + Luz tras 30 minutos de reacción*

Para el caso del TiO<sub>2</sub>, vemos como el comportamiento con PMS representa una mayor eficiencia frente a la disminución de UFC tras un proceso de reacción equivalente a 30 minutos como se evidencia en el Gráfico 8. De manera similar el PDS posee una generación de dos radicales sulfatos ofrece un

ambiente altamente favorable para inactivar microorganismos. Podemos destacar que la energía de valencia requerida para su activación tiene un impacto significativo en el proceso de desinfección. Los valores de inactivación obtenidos para las combinaciones de PMS + Luz, PDS + Luz y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + Luz, y solo luz, fueron mayores en presencia de ZnO en comparación con TiO<sub>2</sub>, como se muestra en el Gráfico 8.

### Resultados de experimentos fotocatalíticos basados en TiO<sub>2</sub> y ZnO dopados con Ag/ agente oxidante / Luz

En el Gráfico 9, se observa la comparativa directa entre los materiales de óxidos de Zinc y Titanio dopados con plata bajo la irradiación de luz y en combinación con agentes oxidantes. Se destaca que el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> presenta la menor velocidad de reacción tanto en ZnO como en TiO<sub>2</sub>, siendo el ZnO más efectivo al final del proceso. Las velocidades de reacción se desarrollan en el siguiente orden: PMS muestra la mayor tasa de inhibición, seguido por la luz y el PDS.

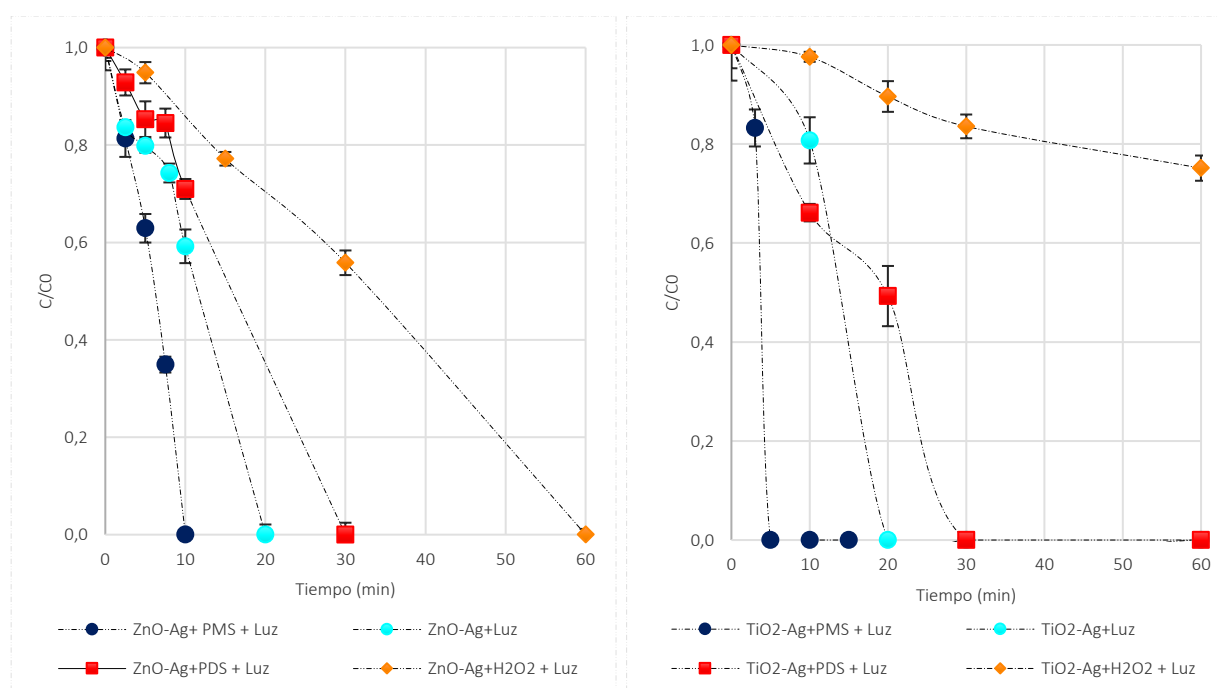


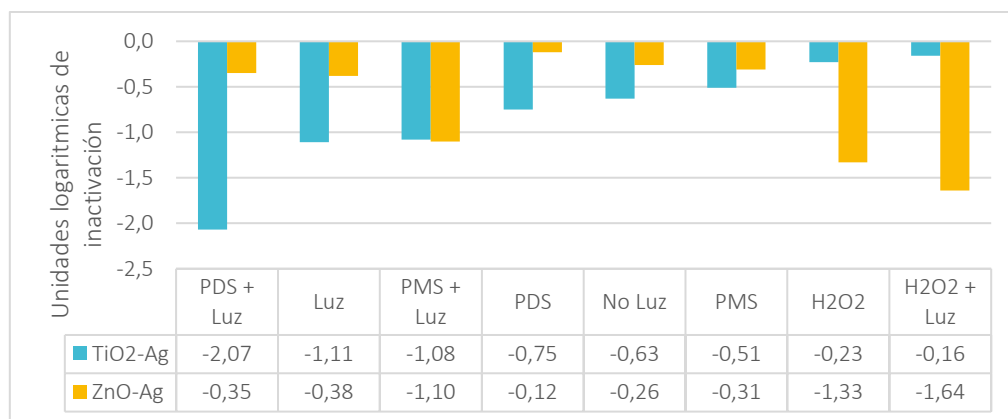
Gráfico 9: Inhibición de E. Coli en presencia de Oxido de A. Zinc-Ag / Agente Antioxidante + Luz B. TiO<sub>2</sub>-Ag + Agente Antioxidante +Luz

En el Gráfico 9 podemos observar cómo tanto para ambos fotocatalizadores las tasas de reducción de microorganismos aumentan hasta en un 30% respecto a su análogo sin la aplicación del dopaje, pasando a reducciones menores al límite de detección en un tiempo de reacción de 30 minutos a 10 minutos para la tríada ZnO-Ag/PMS/Luz, igualmente para el TiO<sub>2</sub>-Ag/PMS/Luz de 15 minutos a 5 minutos para E. Coli este aumento de velocidad puede estar directamente ligado con las características que aporta la adición de plata previamente mencionada y su interacción- activación del PMS. Además de ello es posible identificar dentro del Gráfico 9 cómo el dopaje con plata mejora significativamente las velocidades de reacción en fotocatalizadores de ZnO y TiO<sub>2</sub> y el PMS. Este aumento se atribuye a la reducción de la tasa de recombinación de los electrones en la capa de valencias que activaría el PMS

para dar lugar a la activación de los oxidantes, con mayor efecto sobre el PMS la generación de electrones y las interacciones de superficie con los microorganismos, lo cual está directamente correlacionado con el incremento del área superficial del material, pasando de 50.98 a 56.80 m<sup>2</sup>/g para el TiO<sub>2</sub>. Sin embargo, para el material de ZnO la incorporación con plata representa una disminución de dicha relación con el paso de 30.20 a 26.10 m<sup>2</sup>/g presentando así un valor menor de área disponible para llevar a cabo la interacción.

Durante la experimentación, las unidades logarítmicas de inactivación (ILU) demostraron que las combinaciones ZnO/PMS/Luz y TiO<sub>2</sub>/PDS/Luz alcanzaron valores de -6.37 y -6.11 tras 10 y 5 minutos de reacción respectivamente o lo que equivale a una desinfección superior al 99,9999%, según la Tabla 6 de equivalencias entre unidades logarítmicas de inactivación.

En el Gráfico 10 para un tiempo de reacción de 10 minutos se puede evidenciar que: En general, ZnO-Ag muestra una mayor eficiencia en la mayoría de los tratamientos en comparación con TiO<sub>2</sub>-Ag, especialmente en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + Luz, donde la inactivación es de -1.64 frente a -0.16 unidades logarítmicas para ZnO-Ag y TiO<sub>2</sub>-Ag respectivamente. La adición de luz mejora significativamente la inactivación para ambos fotocatalizadores. Por ejemplo, PMS + Luz alcanza una reducción de -1.38 y -1.11 unidades logarítmicas con ZnO-Ag y TiO<sub>2</sub>-Ag respectivamente, en comparación con PMS sin luz, que registra -0.93 ILU para ZnO-Ag y -0.51 ILU para TiO<sub>2</sub>-Ag. Este comportamiento puede estar intrínsecamente con el efecto de activación de los materiales fotocatalíticos y el desarrollo de cadenas en reacción reactivas para los microorganismos.



*Gráfico 10: Inhibición de E. Coli en presencia de Fotocatalizadores dopados con plata + Agente Antioxidante + Luz tras 10 minutos de reacción*

El agente oxidante PMS es más efectivo en combinación con luz para ambos fotocatalizadores, especialmente con ZnO-Ag, donde la inactivación es de -1.38 ILU. PDS también muestra alta eficiencia en presencia de luz, especialmente con TiO<sub>2</sub>-Ag alcanzando -2.07 ILU. En conclusión, el gráfico destaca la superioridad de ZnO-Ag en la mayoría de los tratamientos fotocatalíticos, especialmente cuando se combina con luz y agentes oxidantes como PMS y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La luz y el dopaje con Ag mejoran notablemente la eficiencia de desinfección de ambos fotocatalizadores, tal y como se muestra en el Gráfico 10

### Resultados de experimentos fotocatalíticos de hierro / agente oxidante / Luz

La importancia de evaluar materiales alternativos como lo es la wustita resalta la necesidad de comprender la naturaleza de otros materiales, así como el efecto de dichas características dentro del proceso de oxidación avanzada. Una vez conocido el comportamiento de procesos de manera individual en la sección **-Resultados de experimentos fotocatalíticos basados en,  $TiO_2$ ,  $ZnO$  y  $FeO$** , es posible dar paso a la combinación de los materiales fotocatalíticos de hierro y los agentes oxidantes a evaluar, en este caso como se observa en el Gráfico 11/A donde se evidencia los comportamientos de inactivación de Wustita acompañado de agentes oxidantes sin presencia de irradiación de luz, en él observamos como la combinación de Wüstita con PDS muestra la mayor eficacia en la inactivación bacteriana con un valor de -4,63 unidades logarítmicas, seguido de -0.72 con PMS y -0.63 con  $H_2O_2$ . Esto sugiere que Wüstita tiene alguna capacidad de mejorar la eficacia de estos agentes oxidantes incluso sin luz siendo las ILU superiores a los valores del par Agente Oxidante/Luz como lo es el caso del PDS con un paso de -2.20 a un valor de -4.63 tras 60 minutos de reacción. Si bien existe similitud entre las unidades logarítmicas para los pares Wustita/Agente Oxidante oscilando en un rango entre -0.82 y -0.45 lo ofrece un porcentaje de inactivación menor al 90% como se evidencia en el Gráfico 12.

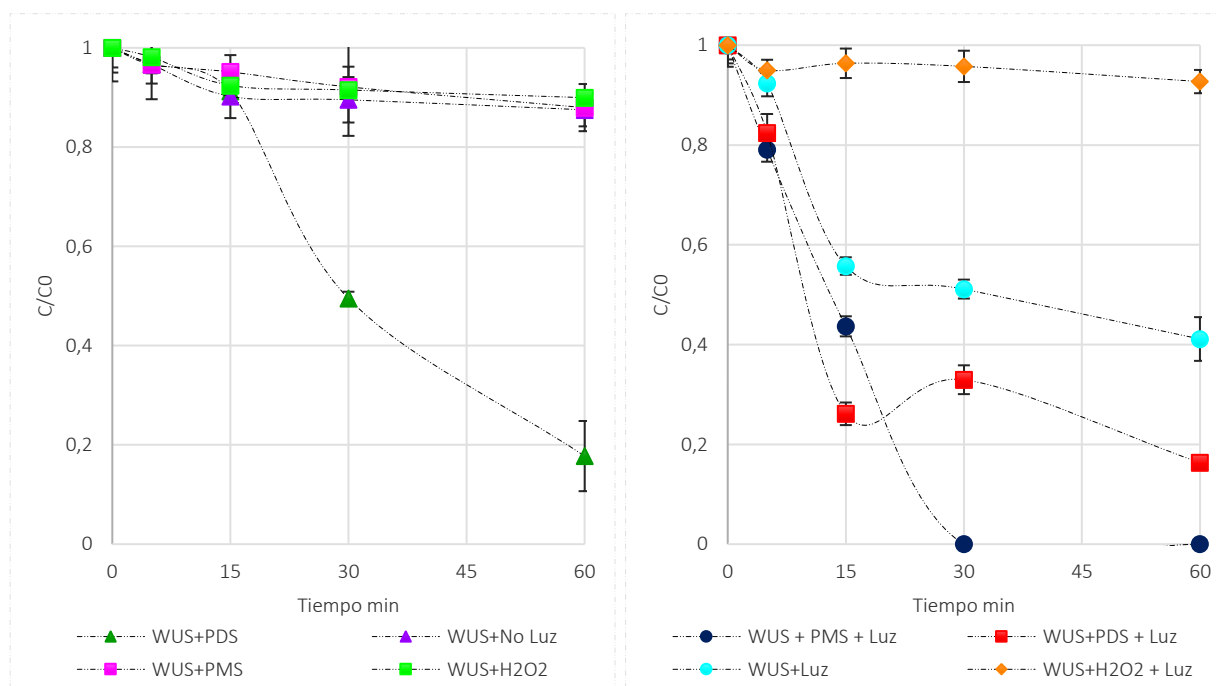


Gráfico 11: Inhibición de *E. Coli* en presencia de: /A. Wustita + Agente Oxidante /B. Wustita + Agente Oxidante + Luz

Si bien los valores de  $C/C_0$  representan una disminución considerable para el par Wustita/ $H_2O_2$  la posibilidad de que dicha concentración inicial de *E. Coli* haya estado debilitada y por tal motivo el crecimiento en el punto inicial haya sido por debajo de lo esperado. A pesar de ello tal y como se observa en el Gráfico 11/B las interacciones tras la incorporación de luz hacen notorio el efecto de desinfección, si comparamos el valor máximo registrado en el Gráfico 6 es de -4.62 para el par

PMS/Luz con el máximo registrado en el Gráfico 12 correspondiente a la terna de Wustita/PDS/Luz con un aumento en la reducción cercano a 1 ILU hasta -5.13. Esta descripción ofrece la comprensión de la importancia de la Luz para llevar a cabo una debida activación del fotocatalizador en especial si dicho material posee un origen de hierro a pesar de tener la característica de activación bajo la irradiación de luz visible. Si bien la energía necesaria para la activación del material es de tan solo 2.1 eV (Jojoa-Sierra, 2022), factores como dilución pueden llegar a interferir en el desarrollo de ROSs en el medio de reacción.

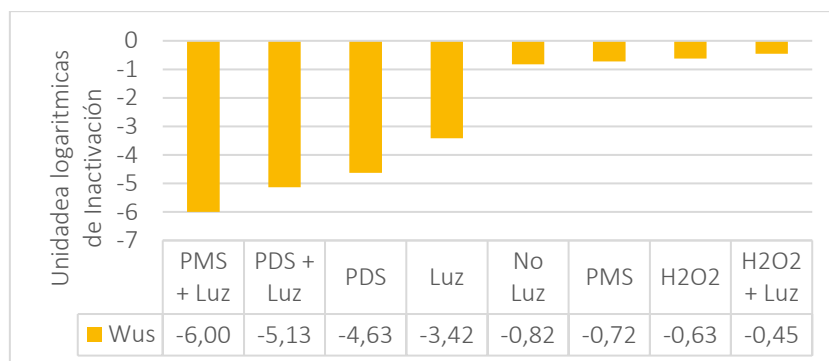


Gráfico 12: Unidades logarítmicas de Inactivación del Triadas Wustita + Agente Oxidante + Luz tras 60 minutos de reacción

Además de mejorar las condiciones de inactivación y desinfección, un factor más a tener presente es el tiempo de reducción, si bien los tiempos de reducción en comparativa a los pares agente oxidante/Luz frente a las Triadas Fotocatalizador/Agente Oxidante/ Luz ofrecen un aumento en la velocidad de reducción de *E. Coli* de hasta un 2 veces más rápido sobrepasando la barrera de C/C0 menor a 0.5, dando a entender inicialmente que la implementación de estas tecnologías no solo ofrecen desinfecciones de mayor calidad sino además tiempos de tratamiento más eficientes lo que resulta en dimensionamiento de equipos más pequeños dado su disminución en tiempos de residencia.

#### 4.1 Influencia de diferentes parámetros en el proceso de fotocátalisis

Tras la evaluación de diversas combinaciones de fotocatalizadores, agentes oxidantes y condiciones de luz para identificar los sistemas más efectivos en la inactivación de E. Coli. Los pares ZnO/PMS/Luz y TiO<sub>2</sub>/PDS/Luz demostraron los mejores resultados en términos de tasa de eliminación y unidades logarítmicas de inactivación, alcanzando valores de -6.37 y -6.11 unidades logarítmicas, respectivamente. Estos resultados sugieren una alta eficiencia fotocatalítica y una significativa generación de especies reactivas de oxígeno bajo irradiación. Dado el desempeño sobresaliente de estos sistemas en conjunto, el análisis de cinética de reacción será realizado con el fin de identificar aquellos parámetros que puedan definir los procesos de desinfección como parte del apartado de microbiología predictiva y su uso en el diseño de equipos y procesos. Este análisis será fundamental para comprender los mecanismos que gobiernan la eficiencia de inactivación y optimizar las condiciones operativas. Para ello, se emplearán varios modelos cinéticos, incluyendo el modelo Hom, el modelo de Mafart y el modelo de Hom modificado.

*Tabla 9: Resultados de modelos cinéticos para materiales fotocatalíticos*

| ZnO + PMS + Luz    |                   |        | Wustita + PMS + Luz |                   |        | TiO <sub>2</sub> + PDS + Luz |                   |        |
|--------------------|-------------------|--------|---------------------|-------------------|--------|------------------------------|-------------------|--------|
| Modelo de Hom      | k*                | 6,012  | Modelo de Hom       | k*                | 4,711  | Modelo de Hom                | k*                | 2,639  |
|                    | min <sup>-1</sup> |        |                     | min <sup>-1</sup> |        |                              | min <sup>-1</sup> |        |
|                    | M                 | -0,006 |                     | m                 | -0,007 |                              | m                 | -0,008 |
|                    | R                 | 0,685  |                     | r                 | 0,905  |                              | r                 | 0,914  |
|                    | ECM               | 1,524  |                     | ECM               | 0,431  |                              | ECM               | 0,521  |
| Modelo de Mafart   | p                 | 1,189  | Modelo de Mafart    | p                 | 1,153  | Modelo de Mafart             | p                 | -1,165 |
|                    | δ                 | 8,567  |                     | δ                 | 6,522  |                              | δ                 | 60,788 |
|                    | r                 | 0,807  |                     | r                 | 0,720  |                              | r                 | 0,609  |
|                    | ECM               | 0,650  |                     | ECM               | 3,377  |                              | ECM               | 2,738  |
| Modelo de Bifásico | P                 | 0,600  | Modelo de Bifásico  | P                 | 0,542  | Modelo de Bifásico           | P                 | 0,600  |
|                    | k1                | 0,324  |                     | k1                | 0,368  |                              | k1                | 0,392  |
|                    | k2                | 58,542 |                     | k2                | 58,542 |                              | k2                | 58,542 |
|                    | r                 | 0,802  |                     | r                 | 0,950  |                              | r                 | 0,814  |
|                    | ECM               | 0,642  |                     | ECM               | 0,898  |                              | ECM               | 0,551  |

Tal y como se muestra en la Tabla 9, tras la aplicación de los modelos cinéticos podemos observar como la mayoría de los procesos de desinfección presentan una forma sigmoidea, este tipo de curvas poseen una fase inicial lenta de reducción de microorganismos, esta fase inicial de reducción se atribuye a una mezcla inicial inadecuada de los compuestos de reacción, además de la necesidad de alcanzar la energía de valencia proveniente de la emisión de luz para generar una mayor generación de electrones. Tas la fase inicial un descenso lineal está presente del proceso de reacción, está pendiente constante hace mención asume que los microorganismos de la población microbiana presente presentan la misma sensibilidad al agente desinfectante, lo que genera una reducción de tipo lineal. Por último, el proceso finaliza con un estancamiento tardío con efecto de cola tras la presencia de

agrupaciones de microorganismo y su adaptación al medio o incluso la disminución de la concentración de agente desinfectante durante el tratamiento.

Dado los valores expuestos dentro de la Tabla 9, podemos ver como para el proceso de desinfección descrito por los elemento ZnO/PMS/Luz, el modelo con mejor adaptación corresponde al modelo bifásico que sugiere la presencia de dos subpoblaciones dentro del medio de reacción, esto basado en que el valor de  $P$  es distinto de 1 y las constantes  $k_1$  y  $k_2$  son diferentes en factor superior a 100, si bien los valores de predicción para el último valor difieren en un factor de 2 unidades logarítmicas, es importante mencionar que bajo las condiciones especificadas se está por debajo del límite de detección siendo este valor sujeto a revisión para ser incorporado dentro de la estadística del modelo.

Paso seguido con el proceso compuesto por Wustita/PMS/Luz, el modelo que mejor se adapta a dicho proceso de desinfección es nuevamente el modelo bifásico con un valor de coeficiente de correlación ( $r$ ) cercano a 0.95 y un error cuadrático (ECM) medio de 0.89, lo que frente a otros modelos como el modelo de Hom y de Mafart presentan mejores valores. No obstante, es importante considerar que el modelo de Hom a pesar de no obtener el coeficiente de correlación mayor y en relación al cuanto más cercano sea el valor de  $r$  a 1 aporta una mayor precisión predictiva obtiene un valor de error cuadrático menor que el modelo bifásico, lo que a consideración cuantifica la diferencia entre los valores estimados y los valores reales, siendo este valor de 0.431 para el modelo de Hom y 0.89 para el modelo bifásico, lo que indica que a una mayor proximidad del valor de cero existe una correlación entre los valores predicho y los valores reales.

En cuanto al par  $\text{TiO}_2/\text{PDS}/\text{Luz}$ , el modelo de mayor adaptación es el modelo bifásico, este modelo identifica la presencia de dos poblaciones de bacterias dentro del medio de reacción y al igual al modelo bifásico del par de ZnO/PMS/Luz presenta valores cercanos de las constantes de inactivación de las subpoblaciones, cambiando ligeramente la constante referente a la subpoblación sensible  $k_1$

Tras el análisis de las cinéticas de reacción a través de la representación de modelos de inactivación de microorganismos, una cuestión adicional a tomar en cuenta es el valor de  $\delta$  proveniente del modelo de Mafart a lo largo de los diferentes pares estudiados, recordando que el valor de  $\delta$  corresponde con el tiempo necesario para reducir la primera unidad logarítmica decimal de la población bacteriana presente en el medio, o lo que corresponde a la reducción de la población  $N_0$  hasta un valor de  $N_0/10$ . Por lo que los valores obtenidos, evidencia un valor de reducción cada 8.5, 60.798 y 6.5 minutos para las triadas conformadas por ZnO,  $\text{TiO}_2$  y Wustita respectivamente. Siendo ZnO el modelo con mayor precisión de debido a sus valores de error cuadrático y coeficiente de correlación por lo que es posible considerar un valor de reducción den base 10 cada 8.5 minutos y al cabo de 60 minutos de reacción un valor cercano a las -7 unidades logarítmicas de inactivación, más el valor experimental consta de una reducción de -6.37.

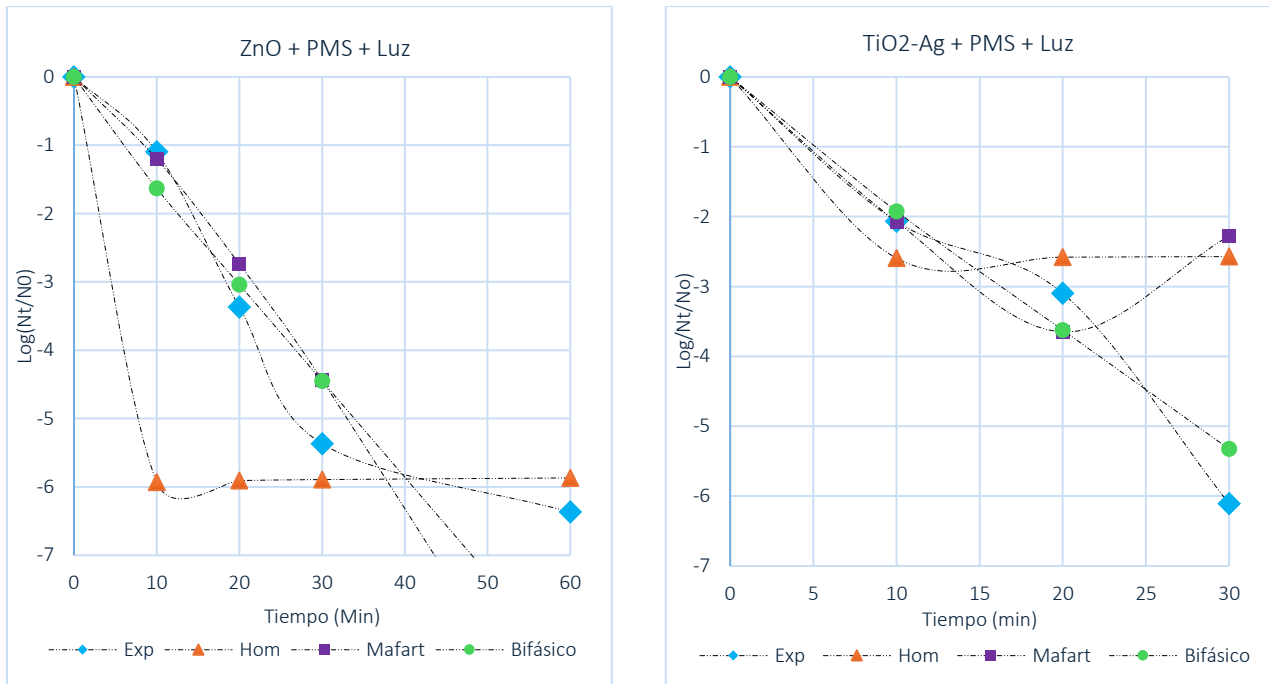


Gráfico 13: Modelos cinéticos de Inactivación de E. Coli bajo el uso de fotocatalizador, agente oxidante y Luz

El factor  $p$  indica la configuración de las curvas del modelo de Mafart, siendo los valores de  $p$  para las triadas de ZnO y Wustita superiores a 1 la curva tiene una forma convexa tal y como se muestra en el Gráfico 13 más para la tríada de TiO<sub>2</sub> representa una curvatura cóncava, lo que resulta en una predicción errónea debido a los puntos de inflexión presente dentro del proceso experimental sin mencionar el bajo valor de  $r$  menor al 0.6 acompañado de un valor de ECM mayor a las dos unidades.

Podemos describir que la triada ZnO/PMD/Luz posee un proceso de desinfección cuya donde tal y como se observa en el Gráfico 13 las curvas de los modelos de Mafart y Hom presentan una predicción cercana a la experimental durante los primeros 30 minutos de reacción lo que sugiere que este tipo de modelos, se caracterizan por modelar proceso de desinfección donde la constante de la velocidad de reacción es única a lo largo del proceso, además de la hipótesis de un solo grupo poblacional a lo largo del proceso. La naturaleza del proceso al tener puntos de inflexión de tipo silla propone la inclusión de modelos que conlleven a la inclusión de velocidades de descomposición de agentes oxidantes debido a que dicha concentración es considerablemente cambiante a medida que se lleva a cabo la reacción.

#### 4.2 Efecto del Tipo de Bacteria.

La evaluación de los procesos de oxidación avanzada en diferentes microorganismos es crucial para determinar su eficacia desinfectante en aguas de depuradora. A lo largo del análisis de los diferentes materiales fotocatalíticos hemos identificado sus principales efectos y parámetros para garantizar la eliminación de patógenos resistentes y la mejora de la calidad del agua. En este contexto, la evaluación de una segunda bacteria para el fotocatalizador de interés ofrece una nueva perspectiva acerca de la cobertura del proceso de desinfección y de su eficiencia frente a otras características del medio, es por ello por lo que se decide evaluar una bacteria gran positiva como lo son los *Enterococcus Sp.* Para

estos ensayos se decide utilizar como focalizador la wustita que alcanzó reducciones de hasta -5.131 unidades logarítmicas o un 99.999% de las bacterias iniciales. En esta investigación se utiliza wustita comercial, pero se considera de interés recordar que se podría proponer el uso de este material que corresponde con uno de los subproductos de la industria siderúrgica, generado durante los procesos de altos hornos para la producción de hierro. Esta característica no solo reduce significativamente los costos asociados a su obtención, sino que también facilita su integración en las cadenas de suministro existentes en las plantas de depuradora. En contraste, otros materiales fotocatalíticos, como aquellos que incluyen compuestos de plata (Ag), presentan retos significativos en términos de fuentes de obtención y recuperación, aumentando tanto la complejidad como los costos de implementación.

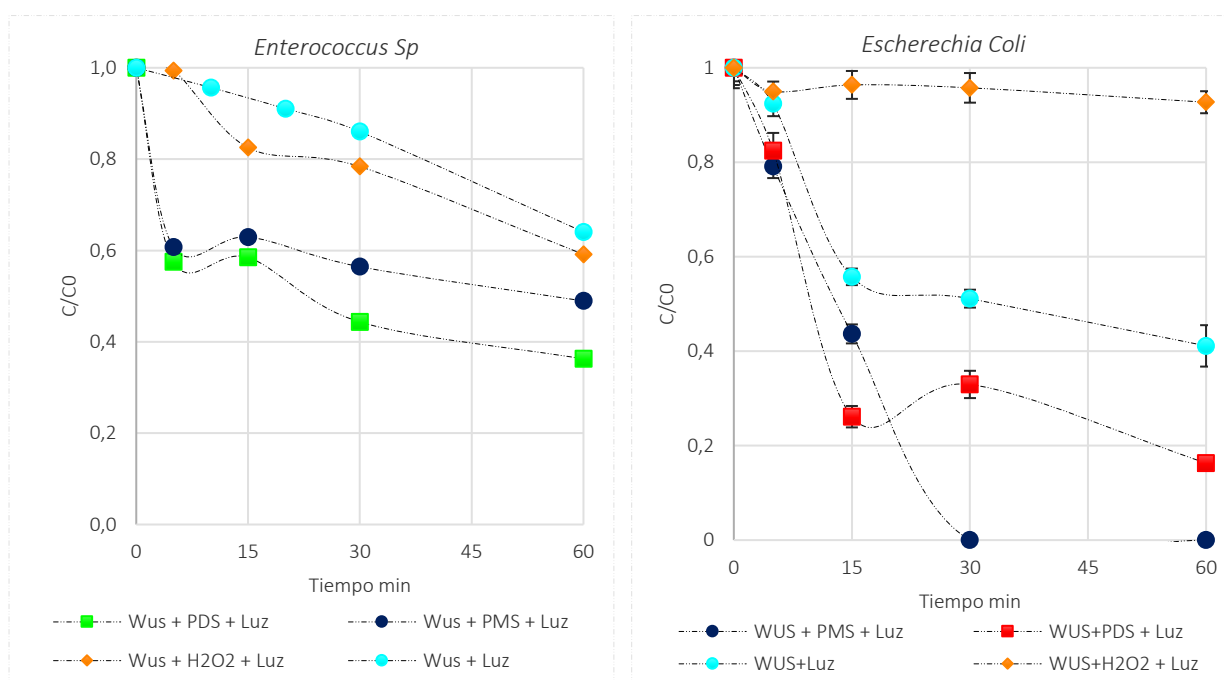
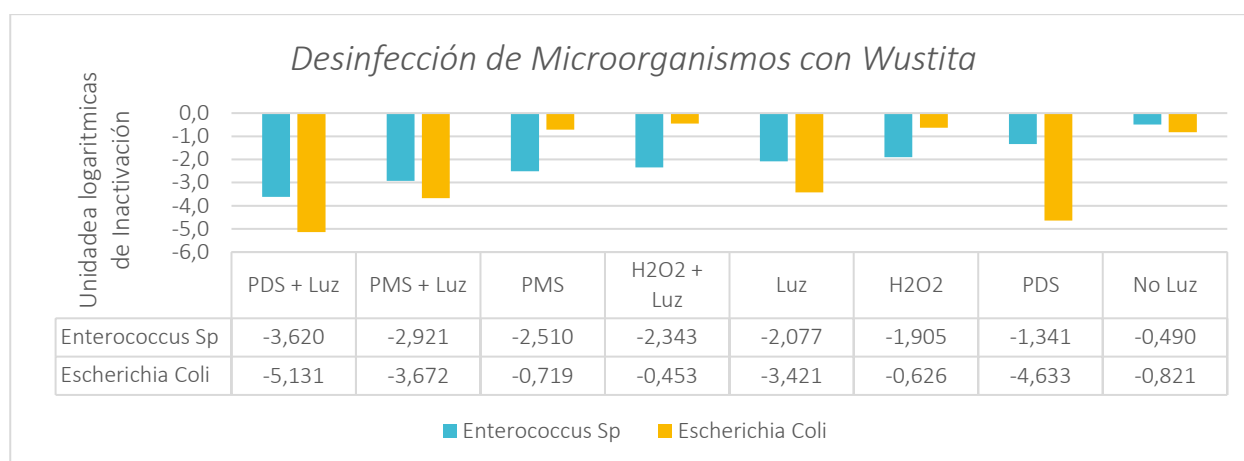


Gráfico 14: Comparativa proceso de desinfección de A. Enterococcus Sp B. Escherichia Coli. Bajo los agentes de Wustita/Agente Oxidantes/ Luz

El Gráfico 14 muestra el comportamiento de los procesos de oxidación avanzada para medios con poblaciones de *Enterococcus spp* y *Escherichia coli* bajo las mismas condiciones de concentración inicial de microorganismos, tiempos de reacción, concentración tanto de fotocatalizador (Wustita) como de agente oxidante. Bajo estas condiciones podemos comprender que gracias a las características de la familia de *Enterococcaceae* otorgan una mayor resistencia a las interacciones entre la membrana y los radicales de oxidación presente en el medio, es apreciable considerar que mientras las concentraciones de *E. Coli* caen por debajo del límite de detección en intervalos cercanos a los 25 minutos, los valores para *Enterococcus* llegan a requerir hasta el doble para superar el 50% de la concentración inicial lo que supone una menor tasa de reducción y velocidad de inactivación frente a los puntos registrados con *E. Coli*.

Se observa además que las combinaciones cuyos agentes oxidantes generan persulfatos son más efectivas tanto en las bacterias *Gram positivas* como las *Gram Negativas*, este proceso puede estar

ligado a la estabilidad del compuesto como su potencial de energía de oxidación convirtiéndose en el proceso más efectivo. Si bien las pendientes de las curvas de inactivación poseen un menor valor para la especie *Enterococcus*, podemos equiparar que para alcanzar valores de inactivación superior al 90 % es decir superar las 2 unidades logarítmicas de inactivación requerirá un aumento en el tiempo de exposición para llegar a tales reducciones de concentración inicial, estos valores representados en el Gráfico 15 exponen que las bacterias *Gram positivas* son hasta un 30 % más resistentes frente a bacterias *Gram Negativas* si se compara el proceso de mayor inactivación como lo es la triada Wustita/PDS/Luz.



*Gráfico 15 Inhibición de Enterococcus Sp y E. Coli en presencia de Fotocatalizadores/Agente Antioxidante / Luz*

Este análisis evidencia la importancia de los agentes oxidantes en los procesos de desinfección avanzada para ambas bacterias, destacando diferencias en la rapidez y efectividad de los tratamientos entre los dos tipos de bacterias analizadas. Donde es identificado el aumento del poder desinfectante ante la generación de sinergias dentro del medio como lo expone el uso de Wustita/PMS/Luz y Wustita/PDS/Luz siendo este el de mejor comportamiento para ambos microorganismos alcanzando un valor superior a superior a las  $\cdot$  unidades logarítmicas de inactivación, por lo que dichos procesos son efectivos frente a bacterias *Gram Positivas* como *Gram Negativas*.

Tabla 10: Resultados de modelos cinéticos para materiales fotocatalíticos

| Wustita + PMS + Luz |        |                  |        |                 |        |
|---------------------|--------|------------------|--------|-----------------|--------|
| Modelo de Hom       |        | Modelo de Mafart |        | Modelo Bifásico |        |
| k* min-1            | 3,120  | P                | 1,661  | P               | 0,561  |
| m                   | -0,006 | $\Delta$         | 12,664 | k1              | 0,423  |
| r                   | 0,077  | R                | 0,825  | k2              | 12,000 |
| ECM                 | 2,303  | ECM              | 0,985  | r               | 0,880  |
|                     |        |                  |        | ECM             | 3,760  |

Un punto importante para tratar dentro de la comparativa frente a diferentes microorganismos son las velocidades de reacción. se puede apreciar los resultados del estudio cinético bajo los modelos de Hom, Mafart y Bifásico. En este proceso podemos comprender que la inactivación de bacterias *Gram positivas* poseen una descripción de reacción de tipo Cola, esto hace mención una reducción lineal en la fase inicial de proceso para luego llevarse a cabo una estancamiento de las unidades debida a la posibilidad la generación de grupos de microorganismo, perdida del potencial del agente oxidante o al acoplamiento de la bacteria ante el estrés del medio. Dicho esto, el modelo de Mafart es quien describe mejor dicho comportamiento obteniendo un valor de  $\delta$  igual a 12.66 minutos como tiempo necesario para reducir una escala logarítmica frente a los valores menores de 8 minutos reportados para *E. Coli* lo que sugiere un tiempo extra de resistencia al estrés presente en el medio.

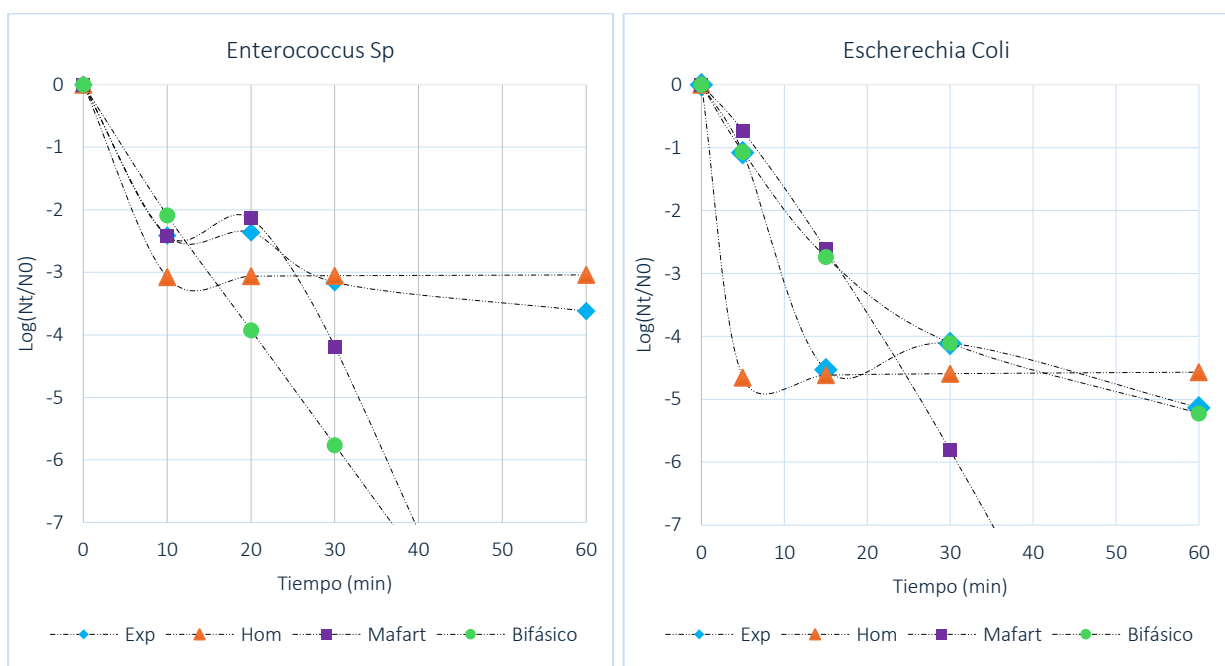


Gráfico 16: Ajuste Cinético bajo el modelo de Hom, Mafart y Bifásico para el proceso de desinfección A. *Enterococcus Sp* B. *Escherichia Coli*. Con Wustita/PMS/Luz

No obstante modelos como el bifásico representan la existencia de dos subpoblaciones equitativas con un valor P cercano a la media unidad con la similitud del comportamiento con *E. Coli*, estos estudios cinéticos son expuestos en comparativa para los diferentes microorganismos como se muestra en el Gráfico 16. En ambos gráficos podemos apreciar que para el intervalo inicial del proceso poseen reducciones de tipo lineal, siendo las asignadas a *E. Coli* aquellas con valor de pendiente más cercano a 1 o lo que corresponde una mayor tasa de reducción identificando así la resistencia intrínseca de los *Enterococcus* como lo es la posesión de una estructura de pared celular.

Para finalizar indicar que en el Anexo 2 se incluyen en conjunto, los valores y gráficos restantes dentro de la identificación de blancos para la cuantificación de sinergias del proceso de desinfección de *Escherichia Coli* bajo la influencia de material fotocatalítico en los cuales se evidencia en mayor detalle la totalidad de los experimentos expuesto dentro de la Resumen de árbol de decisión para proceso

de experimentación. Además de la inclusión del sistema de selección de eficiencias y velocidades para la evaluación del material Wustita para la desinfección de *Enterococcus SP* Gráfico 25: Resultados de Procesos de Desinfección Avanzada con el uso de Wustita como catalizador para diferentes agentes oxidantes y presencia de luz para *Enterococcus Sp.*

## 5 Conclusiones

---

Para llevar a cabo la desinfección a través de los procesos de oxidación avanzada es necesario la identificación y caracterización de cada uno de los actores utilizados durante el proceso, es por ello porque será importante cuantificar el poder desinfectante por separado cada una de las posibilidades presentes, para así describir las posibles sinergias presentes entre pares o tríadas de proceso, un caso de ello es la cuantificación del poder desinfectante de Luz UV acompañada con luz visible en un rango de longitud de onda desde los 900 hasta los 700 nm ofrece una reducción de las unidades formadoras de colonia de *Escherichia coli* de hasta -2 log, este valor evidencia un aporte a la reducción de microorganismo sin mencionar la posibilidad de interacción con agentes oxidantes, materiales fotocatalíticos o la sinergia entre los tres actores de proceso.

Los procesos de oxidación avanzada son caracterizados como métodos con implicaciones directas en la desinfección e inactivación de microorganismos en sistemas de tratamiento de agua en depuradoras. Los resultados indican que los pares ZnO + PMS + Luz y TiO<sub>2</sub> + PDS + Luz son los más eficientes en la inactivación de E. Coli, alcanzando logaritmos de inactivación de -6.37 y -6.11 unidades, respectivamente. Estos valores destacan no solo la capacidad fotocatalítica superior de estos materiales bajo irradiación, sino también la efectividad de los agentes oxidantes PMS y PDS en la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS).

La inclusión de agentes oxidantes como actores dentro de los procesos de oxidación avanzada mejora el apartado de la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS) además de la inclusión de iones sulfatos cuyo potencial de oxidación interactúa con los microorganismos presentes, estos agentes oxidantes acompañados de la irradiación de luz conforman una sinergia superior a los valores de unidades logarítmicas de desinfección de cada uno de los actores de reacción por separado. Tras los análisis podemos asegurar que la inclusión de agentes oxidantes cuya estructura pueda generar iones sulfatos presenta mejores velocidades de reducción como un mayor alcance de desinfección de *Escherichia Coli* como lo es el caso de PMS + Luz frente a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + Luz con valores de -4.621 a -1.068 respectivamente.

La sinergia entre Fotocatalizador/Agente Oxidante/ Luz representa en todos los casos estudiados una mejor significativa frente a los tiempos de reacción como en las unidades logarítmicas de inactivación (ILU), este proceso de sinergias a pesar de no ser de tipo aditivo puede llegar a aumentar en factores multiplicativos, como lo es el caso ejemplo del óxido de Zinc dopado con plata pasando de valores de

(ZnO-Ag) -1.02 log -> (ZnO-Ag + Luz) -2.54 log -> (ZnO-Ag + PMS) -3.57 log y por último (ZnO-Ag + PMS + Luz) -4.29 log. Así sucesivamente para los diferentes fotocatalizadores tras la inclusión de agentes oxidantes y la presencia de Luz, por lo que uso simultaneo representa una mejora de hasta un 3 veces en escala logarítmica.

Tras la finalización de las diferentes combinaciones la mejor combinación reportada en cuanto a Unidades logarítmicas de Inactivación, y la velocidad de inactivación ligada al tiempo necesario para disminuir la concentración inicial a valores por debajo del límite de detección fue la triada ZnO + PMS + LUZ con un valor de -6.37 log al cabo de 20 minutos seguido de los actores TiO<sub>2</sub> + PDS + Luz con un valor de -6.02 log en un tiempo de 15 minutos para el microorganismo *Escherichia Coli*. Este tipo de reducciones se ve fomentado por la inclusión de plata (Ag) dentro de la estructura del material Fotocatalítico disminuyendo así la energía de valencia por lo reduce el tiempo para alcanzar dicho estado de excitación, además de ello dicho dopaje aumenta la eficacia de los proceso hueco-electrón aumentando interacción entre oxidantes y microorganismos.

La implementación de estudios de modelos cinéticos dentro de los procesos de desinfección de aguas tratadas en plantas EDAR aportan información importante para el dimensionamiento de tanques de reacción, tiempos de residencia, así como los requerimientos de concentración de reactivo. Si bien existen diversos modelos científicos aplicados como lo son Hom, Mafart y Bifásico siendo este último quien presenta mejor representación de los datos experimentales para los procesos de desinfección de *Escherichia Coli* con errores cuadráticos cercanos a cero, como de coeficientes de correlación cercanos a 1, este modelo considera la existencia de dos subpoblaciones con características de resistencias diferentes representada con constantes de inactivación diferente.

Teniendo en cuenta la naturaleza de los materiales fotocatalíticos de ZnO y TiO<sub>2</sub> su implementación dentro de la cadena de suministro de plantas de tratamiento representan un reto así como el uso de materiales fotocatalíticos dopados con plata (Ag), es por ello por lo que el estudio y desarrollo de materiales como la Wustita presentes dentro de otras industrias como subproductos representan un alternativa para su integración dentro del ciclo de suministros aportando así al desarrollo de objetivos ODS como el numeral 11 ciudades y comunidades sostenibles y 12 producción y consumos responsables.

Tras la ejecución de las diferentes combinaciones propuestas para la desinfección de *E. Coli* como bacteria con característica *Gram negativa* se puede considerar que en comparativa con bacterias *Gram Positivas* como lo son el caso de *Enterococcus Sp*, poseen menor eficiencia y velocidad de inactivación, gracias a su principal diferencia intrínseca como lo es la presencia de una pared celular otorgando así una resistencia biológica intrínseca, no obstante la implementación de Triadas como Wustita/PMS/Luz ofrecen una reducción de hasta -3.630 log frente a las -5.131 log reportadas para *E. coli* o lo equivalente un aumento en la resistencia cercana al 30%.

Cinéticas implementadas entre *Enterococcus Sp* y *Escherichia Coli*. demuestran los comportamientos diferentes de ambos microorganismos ante la exposición a procesos de desinfección avanzada. Donde el modelo de Mafart es quien describe información adicional al diseño de equipos e instalaciones para su implementación como lo son los tiempos requeridos para reducir una unidad logarítmica de 12.66 y 8.5 minutos para *Enterococcus Sp* y *Escherichia Coli* respectivamente.

Como conclusión final, la implementación de procesos de oxidación avanzada con el uso de materiales fotocatalíticos en aguas de depuradora es sin duda una alternativa a tratamientos terciarios como la cloración y ozonización, con factores diferenciales como eliminación de la posibilidad de generar compuestos con riesgos a la salud como los Trihalometanos, la posibilidad de incorporación de este tipo de procesos en plantas de tratamientos es impulsada por el uso compuestos como la wustita que han sido categorizados en otras industrias como subproducto lo que conlleva al estado de una economía sostenible, este tipo de soluciones tecnológicas poseen un ventaja frente a otros materiales como lo es la disponibilidad y por ende su rápido despliegue dentro de infraestructuras actuales, convirtiéndose en un modelo de implementación transitorio sin necesidad de implementar transformaciones sustanciales a las edificaciones ya existentes. Finalmente hemos caracterizado cada una de las combinaciones presentes dentro del cruce fotocatalizador/agentes oxidantes /luz evidenciando para cada uno de los fotocatalizadores una mejora significativa ante la inclusión de agentes oxidantes de la familia de persulfatos y presencia de luz y a lo cual es categorizado como el mejor arreglo para la desinfección de *Escherichia Coli* y *Enterococcus sp*.

## 6 Futuras Líneas de Investigación.

---

### 6.1 Recomendaciones para futuras investigaciones

Para futuras investigaciones en el campo del tratamiento de aguas residuales mediante procesos de oxidación avanzada es recomendable continuar con la línea de investigación en diferentes sectores:

Los mejores procesos detectados en este trabajo cuentan con la capacidad de ser estudiados y evaluados en agua real de salida de Estaciones Depuradoras de Agua (EDAR) para evaluar su alcance en la regeneración de aguas. Esto permitiría validar la eficiencia y aplicabilidad de las combinaciones óptimas de fotocatalizadores y agentes oxidantes en condiciones reales, proporcionando una base sólida para su implementación a gran escala y contribuyendo a la sostenibilidad y seguridad de los tratamientos de agua.

optimizar la combinación de fotocatalizadores y agentes oxidantes, específicamente, explorar diferentes proporciones y condiciones operativas de sistemas como ZnO + PMS + Luz y TiO<sub>2</sub> + PDS + Luz podría revelar configuraciones aún más eficientes frente a la desinfección de microorganismos, el cambio en la concentración del agente oxidante o bien el uso de un espectro de longitud de onda incluso adicional como podría ser infrarrojo expone acerca de estos tipos de tratamientos debido a su

menor costo en comparativa con lámparas UV. En adición líneas de investigación que contribuyan a la implementación de estudios a escala piloto en condiciones reales es crucial para validar los resultados obtenidos en el laboratorio, donde permitirán evaluar el rendimiento de los sistemas fotocatalíticos en diversos escenarios de carga de contaminantes y condiciones ambientales, asegurando su aplicabilidad práctica y eficiencia a gran escala.

Es fundamental investigar la durabilidad de los fotocatalizadores y su capacidad de regeneración tras múltiples ciclos de uso. Métodos para la recuperación y reactivación de estos materiales podrían mejorar su viabilidad económica y sostenibilidad a largo plazo. Además, el desarrollo de nuevas estructuras y materiales fotocatalíticos, como nanoestructuras y materiales compuestos dopados, ofrecerá mejoras significativas en la eficiencia fotocatalítica enfocarse en el diseño y síntesis de materiales con propiedades ópticas y de superficie mejoradas para maximizar la generación de especies reactivas de oxígeno bajo irradiación.

La implementación de modelos cinéticos avanzados, como el modelo Hom, el modelo de Mafart y el modelo de Hom modificado, son esenciales para una comprensión más profunda de los mecanismos de inactivación y degradación. Desarrollar modelos matemáticos y simulaciones que integren variables operativas y ambientales proporcionarán herramientas predictivas para la optimización de procesos fotocatalíticos. Además, futuras investigaciones deben considerar el impacto medioambiental de los fotocatalizadores y agentes oxidantes utilizados. Evaluar los posibles subproductos y su toxicidad es esencial para asegurar que los procesos de tratamiento no introduzcan nuevos contaminantes. Una evaluación de riesgos completa garantizará la seguridad y sostenibilidad de las tecnologías fotocatalíticas en aplicaciones a gran escala.

Durante la implementación a escala industrial el diseño de equipos especialmente el reactor fotocatalítico debe facilitar la máxima exposición del agua contaminada a las superficies fotocatalíticas bajo condiciones de luz adecuadas, esto con el fin de generar la mayor cantidad de interacciones entre microorganismos y ROS. Esto incluye la incorporación de fuentes de luz UV o visible eficientes ante la posible turbiedad presente o incluso a la materia orgánica en suspensión remanente. Este punto aporta a la optimización de la geometría del reactor para asegurar un contacto homogéneo entre los reactivos y una distribución constante a lo largo del reactor disminuyendo así los gradientes de concentración y temperatura.

Los sistemas de flujo continuo y mecanismos de agitación pueden mejorar la distribución de los agentes oxidantes y la eficiencia del proceso por lo que su implementación con circuitos de recirculación abre una alternativa al desarrollo de equipos con tiempos de residencia más cortos. Es importante mencionar la evaluación de la durabilidad de los fotocatalizadores y su capacidad de regeneración tras múltiples ciclos de uso este estudio ofrece la posibilidad de recuperación y regeneración aumentando la vida útil del fotocatalizador y un desarrollo sostenible, es por ello por lo que métodos eficientes para la recuperación y reactivación de los fotocatalizadores son necesarios para mantener su rendimiento a largo plazo y reducir los costos operativos.

La implementación debe considerar los costos asociados con la adquisición, operación y mantenimiento de los sistemas fotocatalíticos estos costos en comparativa con procesos alternativos como la ozonización o la cloración representan un punto a favor de los POAs. Si bien la reducción de la dependencia de productos químicos tradicionales y energía está ligada a la ingeniería de detalle que se pueda incorporar durante la fase de diseño de equipos dando por resultado la optimización del uso de fotocatalizadores y agentes oxidantes.

## 6.2 Potencial de aplicación de los fotocatalizadores Óxidos de Ti, Zn y Fe en otras áreas

El potencial de aplicación de los fotocatalizadores se extiende mucho más allá de su implementación en tratamientos de agua, la producción de hidrógeno es un vector de investigación que abarca diversas áreas con impacto significativo en la sostenibilidad y la eficiencia energética. En el tratamiento de aguas, los fotocatalizadores como el  $\text{TiO}_2$  y el  $\text{ZnO}$  son efectivos para la descomposición de contaminantes orgánicos y la eliminación de metales pesados, lo que los hace ideales para la purificación y desinfección su extensión a procesos de potabilización además de su implementación en corrientes de aire para la reducción de compuesto orgánicos volátiles o la propia desinfección de suministro de aires como lo pueden requerir hospitales o centros de salud mejorando la calidad del aire en entornos urbanos y reduciendo la incidencia de enfermedades respiratorias.. En concordancia con los centros médicos, este tipo de tratamiento son aplicables fuera de la desinfección de microorganismos como lo puede la oxidación de compuestos químicos como medicamentos, o sustancias de abuso.

El uso del hidrógeno como combustible limpio se beneficia enormemente de los avances en fotocatalisis, ya que permite una producción sostenible y eficiente de hidrógeno a partir de agua mediante energía solar y eólica. Esto no solo proporciona una fuente de energía libre de carbono, sino que también facilita el almacenamiento y transporte de energía renovable. Asimismo, la incorporación de materiales provenientes de otras industrias, como los metales de transición utilizados en el dopaje de fotocatalizadores o los residuos industriales reciclados para sintetizar nuevos compuestos fotocatalíticos, abre nuevas oportunidades para la economía circular. Esta sinergia no solo optimiza el uso de recursos, sino que también reduce los costos y mejora la viabilidad comercial de las tecnologías fotocatalíticas.

- ATLAS MATERIAL TESTING SOLUTION. (Mayo de 2024). *ATLAS MTS ESPAÑA*. Obtenido de <https://www.atlas-mts.es/products/standard-instruments/xenon-arc-weathering-test/suntest/xls>
- A. Chin, P. B. (2005). Removal of disinfection by-product precursors with ozone-UV advanced oxidation process. *Science Direct*, 16.
- A-Hu, R.-L. ,.-Z. (2013). Enhanced photocatalytic degradation of dyes by TiO<sub>2</sub> nanobelts with hierarchical Structures. *Elsevier*, 9.
- Ashraf, R., Mahmood, T., & Riaz, S. (2017). Study of the structural and electronic properties of FeO at the LDA and GGA level. *ELSEVIER*, 7.
- Babuponnusami, A. M. (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Science Direct*, 12.
- Carbajo J., B. A. (2017). *Photocatalyst performance in wastewater treatment applications: Towards the role of TiO<sub>2</sub> properties*, *Molecular Catalysis*. Madrid .
- Daria Van Tyne, M. J. (2013). Estructura, función y biología de la citolisina de *Enterococcus faecalis*. *NIH National Library of Medicine*. , 13.
- Davies-Colley, R., Donnison, A., & Speed, D. (1997). Sunlight wavelengths inactivating faecal indicator microorganisms in waste stabilisation ponds. *ELSEVIER*, 8.
- Duerkop B.A., C. C. (2012). A composite bacteriophage alters colonization by an intestinal commensal bacterium. *PUB MED National library of medicine*, 11.
- El Sayed I. Mishaqa, E. K. (2022). Multi-exposure human health risks assessment of trihalomethanes in drinking water of Egypt. *Elsevier*, 9.
- Emilie Helte, M. S.-S. (2022). Chlorination by-products in drinking water and risk of bladder cancer. *ELSEVIER*, 7.
- Finol, J. (2013). *Eliminación de Escherichia Coli en Aguas Naturales Mediante Técnicas de Oxidación Avanzada Basadas en Ozono, Poróxido de Hidrógeno y Dióxido de Titanio*. Zaragoza.
- Giovanna Ferro a, F. G. (2016). Antibiotic resistance spread potential in urban wastewater effluents disinfected by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. *El SEVIER*, 6.
- Glibert, P. M. (2017). Eutrophication, harmful algae and biodiversity — Challenging paradigms in a world of complex nutrient changes. *ELSEVIER*, 16.
- Hari, M., Joseph, S. A., Mathew, S., & Radhakrishnan, P. (2012). Band-gap tuning and nonlinear optical characterization of Ag:TiO<sub>2</sub> nanocomposites. *AIP Publishing* , 10.
- Hernández-Becerril, D. U. (2014). Biodiversidad de algas planctónicas marinas (Cyanobacteria, Prasinophyceae, Euglenophyta, Chrysophyceae, Dictyochophyceae, Eustigmatophyceae, Parmophyceae, Raphidophyceae, Bacillariophyta, Cryptophyta, Haptophyta, Dinoflagellata) en México. *ELSEVIER*, 53.
- Herzi, A., Sebais, M., & Boudine, B. (2019). Fabrication and Characterization of Highly Textured Thin Films of Undoped and Ag-Doped ZnO. *Research Gate*, 10.

- Hood, E. (2005). Tap Water and Trihalomethanes: Flow of Concerns Continues. *National Library of Medicine*, 5.
- I, K. (2006). *Diagnóstico Microbiológico, Textos y Atlas en Color*. Madrid: Editorial Médica Panamericana.
- Jaesang Lee, J.-H. K. (2020). *Persulfate-based Advanced Oxidation: Critical Assessment of Opportunities and Roadblocks*. Nottingham .
- Jafarova, V., & Orudzhev, G. (2021). Structural and electronic properties of ZnO: A first-principles density-functional theory. *ELSEVIER*, 5.
- JIANG Lijuan, W. Y. (2012). Application of photocatalytic technology in environmental safety . *ELSEVIER*, 5.
- Jojoa-Sierra, S. D. (2022). *Wüstite as a catalyst source for water remediation: Differentiated antimicrobial activity of by-products, action routes of the process, and transformation of fluoroquinolones* . Medellín Colombia: ELSEVIER.
- Krenkel, A. J. (2015). *Wastewater treatment and water Reclamation* . Tualane University , University of Nevada.
- Lázaro, P. V. (2017). *Regeneración de aguas de salida de depuradora mediante procesos convencionales y avanzados de oxidación* . Zaragoza: Tesis Doctoral Universidad de Zaragoza.
- Liu, N., Sijak, S., Zheng, M., & Tang, L. (2015). Aquatic photolysis of florfenicol and thiamphenicol under direct UV irradiation UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/Fe(II) processes. *ELSEVIER*, 9.
- Maki D.G., A. W. (1998). Enterococcal bacteremia: Clinical features, the risk of endocarditis, and management. *NIH, National library of medicine*, 21.
- Mareddy, A. R. (2017). *Technology in Environmental Impact Assessment*. Butterworth-Heinemann.
- Marta, P. (2019). *Desinfección de aguas mediante tratamiento fotocatalíticos: Efecto de la intensidad de radiación y del tipo de catalizador*. Zaragoza-España.
- Mendiara-Sarah. (2013). Inactivación de Escherichia Coli presente en aguas de salida de depuradora mediante cloración y procesos de oxidación avanzada. *Universidad de Zaragoza*.
- Murcia, J. H.-H.-J.-P.-J. (2020). *Evaluation of Au-ZnO, ZnO/Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and Ag-TiO<sub>2</sub> as Photocatalyst for Wastewater Treatment*. Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2020.
- Murcia-Cascante, J. J.-J.-H.-J. (2020). *Evaluation of Au-ZnO/Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and Ag-TiO<sub>2</sub> as photocatalyst for Wastewater Treatment*. Sevilla: Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2020.
- Murcia-J-J, H.-J.-S. J.-P.-C. (2016). *High UV-photocatalytic activity of ZnO and Ag/ZnO synthesized by a facile method*. Sevilla - Spain: ELSEVIER.
- Pan L., L. X. (2013). *Nanophotocatalysts via microwave-assisted solution-phase synthesis for efficient photocatalysis*. *J. Mater. Chem.*
- PETER ATKINS, J. D. (2006). *Physical Chemistry*, (Vol. 8th). New York: Great Britain by Oxford University Press.
- Quiónes, R. M. (2020). *Desinfección Bacteriana de Aguas Residuales mediante Fotocatálisis Heterogénea*. Zaragoza.

- Radón, A., Drygala, A., & Hawelek, L. (2017). Structure and optical properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by coprecipitation method with different organic modifiers. *ELSEVIER*, 9.
- Rayaroth, M. P., Aranvindakumar, C. T., & Shah, N. S. (2022). Advanced oxidation processes (AOPs) based wastewater treatment - unexpected nitration side reactions - a serious environmental issue: a review. *ELSEVIER*, 15.
- RD1620. (2007). *Real Decreto 1620 por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas*. España: Ministerio de la Presidencia.
- S, D., M, J., & J, D. (2015). Efficient solar photocatalytic degradation of textile wastewater using ZnO/ZTO composites. *Research Gate*, 8.
- Shilpa Mishra, B. S. (2023). A review of the photocatalysis process used for wastewater treatment. *ELSEVIER*, 17.
- Shinde, Tambade, & Chaskar. (2017). Photocatalytic degradation of dyes in water by analytical reagent grades ZnO, TiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub> a comparative study, *Drink Water Eng. SCI*. 7.
- Sood S., M. S. (2014). The visible light-driven photocatalytic degradation of Alizarin red S using 30 Bi-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *New J Chem*, 9.
- Trivino-Pineda, J. S., & Ramírez, J. E. (2023). Wastewater treatment systems in Colombia: A systematic review of advanced oxidation processes for the removal of microbial agents. *ELSEVIER*, 10.
- Tuohy, A. Y. (2023). Effects of wastewater pre-treatment on clogging of an intermittent sand filter. *Science Direct*, 12.
- Xuechun Wang Jiana Jinga, M. Z. (2023). Recent advances in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-based advanced oxidation processes for removal of antibiotics from wastewater. *ELSEVIER*, 10.
- Yingying Zhang, Y. Z. (2016). Reduction of antibiotic resistance genes in municipal wastewater effluent by advanced oxidation processes. *Scienc Direct*, 17.