Degradación Heliofotocatalítica de *Escherichia coli* en Sistemas tipo Desinfección SODIS, con Dióxido de Titanio Modificado

Camilo A. Castro¹, Alba L. Arámbula², Aristóbulo Centeno¹, Sonia A. Giraldo¹

Universidad Industrial de Santander, (1) Escuela de Ingeniería Química, Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT), (2) Escuela de Bacteriología y Laboratorio Clínico, Cra. 27, calle 9, Bucaramanga-Colombia (e-mail: sgiraldo@uis.edu.co)

Resumen

Se presenta un estudio sobre la desinfección heliofotocatalítica de agua (DHFCA) en sistemas tipo desinfección solar (Solar Disinfection, SODIS). Se usaron fotocatalizadores basados en dióxido de titanio (TiO₂) comercial y TiO₂ obtenido por el método sol-gel modificados con metales de transición (Ag, Fe, Mo o Pd). Los resultados muestran que la unión de la técnica SODIS con la fotocatálisis permite disminuir el tiempo de exposición a la radiación solar de unidosis de agua infectada, comparado con el necesario para la desinfección total cuando se utiliza el sistema SODIS solo. Además, se encontró que la eficiencia de los fotocatalizadores evaluados en la DHFCA depende del método de preparación y de la naturaleza del metal incorporado. La incorporación de Ag o Pd aumenta la acción bactericida de la DHFCA. La plata presenta una acción adicional a la fotocatalítica debido a sus propiedades bacteriostáticas, mientras que el Pd mejora la fotoactividad gracias a sus propiedades electrónicas.

Palabras clave: desinfección solar, dióxido de titanio, Escherichia coli, fotocatalizador

Escherichia coli Heliophotocatalytic Degradation in Solar Disinfection Systems SODIS, using Modified Titanium Dioxide

Abstract

A study concerning the Heliophotocatalytic Disinfection of Water (HPDW), in *Solar Disinfection* type systems (SODIS) is presented. Photocatalysts based on a commercial titanium dioxide (TiO₂) and TiO₂ obtained by the sol-gel method both modified with transition metals (Ag, Fe, Mo or Pd), were used. Results show that the combination of the SODIS technique with photocatalysis reduces the solar irradiation time exposure of a unidosis of infected water, when compared to the one needed using the SODIS technique alone. In addition, it was observed that both, the synthesis method and the nature of the metal modifying the TiO₂ influence the efficiency of the photocatalyst evaluated in HPDW. Inclusion of Ag or Pd enhances the bactericide action of the HPDW system. Ag presents an additional effect besides the photocatalytic one due to its bacteriostatic properties, while Pd enhances the photoactivity due to its electronic properties.

Keywords: solar disinfection, titanium dioxide, Escherichia coli, photocatalysts

INTRODUCCIÓN

La desinfección solar de agua contenida en botellas de polietilentereftalato (PET) por el método SODIS (*Solar Disinfection*) es una solución económica y viable para el aprovisionamiento de agua potable en regiones sin redes de distribución de este recurso (Freeman y Szymanski, 2005), pero requiere tiempos prolongados de exposición a la radiación solar para alcanzar la desinfección total (Solarte *et al.*, 1997), lo cual no es posible en algunas regiones donde la intensidad de la radiación no es constante. Utilizar en conjunto la técnica SODIS con la fotocatalisis es una alternativa interesante que permitiría, en principio, disminuir los tiempos de exposición. Con la fotocatalisis se aprovecharía la acción oxidante de los radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) producidos durante la irradiación de los fotocatalizadores (Sun *et al.*, 2003). Este radical es una especie transitoria que no genera subproductos cancerígenos a diferencia del proceso de cloración en donde se forman los conocidos DBPs (Disinfection by products) por reacción del cloro con la materia orgánica circundante (Nikolau *et al.*, 2004). El dióxido de titanio (TiO_2), es un buen candidato ya que se ha utilizado como fotocatalizador en la oxidación de compuestos orgánicos variados (Carp *et al.*, 2004; Hermman, 2005; Marin *et al.*, 2008) y en la degradación de bacterias (Rajagopal *et al.*, 2006; Rengifo-Herrera *et al.*, 2008) y de virus (Zan *et al.*, 2006) con resultados positivos. Sin embargo, su eficiencia como fotocatalizador se afecta por el fenómeno de recombinación de las parejas electrón-hueco (e^-h^+) fotogeneradas por absorción de radiación ultravioleta, responsables de la formación de los $\cdot\text{OH}$. Modificar el TiO_2 , incorporándole metales de transición, es una posibilidad que permitiría contrarrestar este fenómeno, ya que estos metales pueden atrapar las especies activas fotogeneradas evitando la rápida recombinación. Se debe tener en cuenta además, que el comportamiento de los fotocatalizadores depende del método de síntesis (Xu *et al.*, 2004), de la cantidad de radiación ultravioleta disponible (Rincón y Pulgarín, 2003), de la naturaleza del metal dopante (Xu *et al.*, 2004) y de su concentración en la matriz del TiO_2 (Piera *et al.*, 2003; Yuan *et al.*, 2006; Ni *et al.*, 2007).

En este trabajo se presenta un estudio sobre la DHFCA de *unidosis* de agua (en botellas de PET) con una población bacteriana de *Escherichia coli*, combinando el sistema SODIS con fotocatalizadores de TiO_2 modificado con metales de transición.

MATERIALES Y MÉTODOS

Síntesis de los fotocatalizadores

Se prepararon dos series de fotocatalizadores basados en TiO_2 . La primera serie se preparó mediante el método de impregnación húmeda del TiO_2 (Degussa P-25, 80% de anatasa y 20% de rutilo, área específica = $50 \text{ m}^2/\text{g}$), utilizando una solución acuosa o alcohólica según la solubilidad de la sal de Ag, Fe, Mo o Pd. Las sales precursoras utilizadas fueron todos reactivos analíticos: AgNO_3 (Merck), $\text{FeNO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Pd}$ (Sigma). A un volumen determinado de una suspensión de 100g/L de TiO_2 en agua desionizada se le agregó la solución de la sal precursora. La cantidad de sal empleada fue aquella que condujera a un contenido nominal de metal de 0,1 o 0,5% en peso, según el caso. Esta mezcla se mantuvo en agitación por 4 h y luego se evaporó al vacío a 60 rpm y 80°C . El sólido obtenido se calcinó a 500°C por 4 h en un horno mufla. Esta serie se denomina M(x)-P25 (M = metal y x = contenido nominal de metal). Una muestra de TiO_2 , se sometió al mismo tratamiento hidrotérmico descrito, pero sin sal, para ser utilizado como referencia. Este fotocatalizador se denomina P-25R. También se preparó un fotocatalizador bimetalico por coimpregnación con soluciones de las sales de Ag y Mo siguiendo el procedimiento descrito anteriormente; este se denomina Ag/Mo-P25. La segunda serie de catalizadores, TiO_2 y TiO_2 modificado con Fe y/o Ag, se preparó mediante el método sol-gel descrito por Trapalis *et al.* (2003). Al solvente (etanol absoluto, Et-OH) se le agregó gota a gota butóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{O}-\text{But})$) con una relación molar Et-OH/ $\text{Ti}(\text{O}-\text{But}) = 55/1$. Posteriormente, se añadió agua desionizada en exceso con una relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}(\text{O}-\text{But}) = 1/1,5$, y por último el catalizador de la hidrólisis (HNO_3 al 65%) con una relación molar $\text{HNO}_3/\text{Ti}(\text{O}-\text{But}) = 1/0,173$. Esta mezcla se mantuvo en agitación constante durante 24 h a temperatura ambiente; seguidamente, se detuvo la agitación y se dejó a condiciones ambientales hasta su gelificación y envejecimiento por 72 h. El gel obtenido se secó a 70°C en una estufa y se calcinó en un horno mufla por 2 h a 400°C , el TiO_2 obtenido se denomina SG. En el caso de los fotocatalizadores de TiO_2 modificado con metales, a la mezcla

inicial se le adicionó la solución de la sal precursora del metal (AgNO_3 o $\text{FeNO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), en una proporción tal que el contenido nominal de cada metal fue de 0,1% en peso. Esta serie de fotocatalizadores se denomina M(x)-SG.

Preparación del cultivo de E. coli

Se recuperó la cepa de *Escherichia coli* (ATCC 11229) en agar recuento. Se prepararon 100 mL de medio Luria Bertani (LB; 1% p/v Triptona; OXOID, 0,5% p/v Extracto de levadura; OXOID, 1% p/v NaCl; Carlo Erba) en agua desionizada, se separaron 10 mL en un tubo de ensayo estéril para la preparación de un preinóculo a partir de la cepa recuperada. El tubo con el medio inoculado se mantuvo a una temperatura de $35 \pm 2^\circ\text{C}$ y agitación constante hasta que la turbidez del sistema fue igual a 1 medido en la escala de Mc Farland; correspondiente a una concentración aproximada de 10^7 unidades formadoras de colonias/mL (UFC/mL). Seguidamente, el preinóculo se agregó a los 90 mL restantes del medio LB y se mantuvo a $35 \pm 2^\circ\text{C}$ y agitación constante hasta que el crecimiento de la cepa alcanzó la fase estacionaria ($\sim 10^9$ UFC/mL). De este cultivo se tomó una alícuota y se centrifugó a 3000 rpm por 10 min. El *pellet* de biomasa celular obtenido se lavó 2 veces más con solución salina, se resuspendió en agua desionizada y se agregó al medio de reacción.

Pruebas de desinfección heliofotocatalítica

El sistema de reacción consistió en una botella de PET previamente desinfectada, 300 mL de agua desionizada con una concentración celular entre 10^7 y 10^8 UFC/mL y 0,4 g/L de fotocatalizador. Se evitó la exposición a la luz solar antes de comenzar el ensayo. Los sistemas de reacción se expusieron a la luz solar en forma horizontal sobre una superficie plana cubierta con papel de Al. Simultáneamente y de la misma manera, se colocaron dos controles: una botella sin fotocatalizador (SODIS) y otra en la oscuridad (cubierta con papel de Al). Se midió la irradiación solar de UV-A local con un radiómetro ACADUS 85-PLS (ECOSYSTEM S.A., España). Todas las pruebas se realizaron entre las 10:00 y 14:00 h correspondientes al tiempo de mayor radiación disponible en Bucaramanga (con coordenadas $7^\circ 08'$ de latitud norte con respecto al meridiano de Bogotá y $73^\circ 08'$ de longitud al oeste de Greenwich). Durante el proceso de desinfección, se tomaron muestras de agua cada 15 o 30 min que se llevaron a siembra por gota en agar recuento (Merck) y se incubaron por 24 h a $35 \pm 2^\circ\text{C}$ para su posterior análisis. Antes de tomar cada muestra, las botellas se agitaban manualmente. Cada dato reportado corresponde al promedio de dos siembras en agar recuento. Después de la reacción, se tomó una muestra de 20 mL de la solución, se centrifugó por 15 min a 3000 rpm y se le determinó el contenido de metal por absorción atómica (AA) para evaluar la lixiviación de metales del fotocatalizador durante la reacción. Los análisis de AA se realizaron en un espectrofotómetro BUCK Scientific modelo 210 VGP.

Caracterización de los fotocatalizadores

Se determinó la presencia de fases cristalinas en tres muestras de TiO_2 (P-25, P-25R y SG) por medio de DRX en un difractómetro de polvo marca Rigaku modelo D/MAX IIIB.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de los fotocatalizadores

En la Fig. 1 se presenta el análisis por DRX de los fotocatalizadores P-25, P-25R y SG. En esta figura se observa un aumento en la intensidad de la difracción de las fases anatasa ($2\theta=25^\circ$) y rutilo ($2\theta=27,5^\circ$) en el P-25R con respecto al P-25, lo que indica que el método de preparación de los fotocatalizadores de la serie M(0,1)-P25 induce un cambio en la cristalinidad de las fases del P-25. Hurum *et al.* (2003), reportan que el tratamiento térmico a 500°C del P-25 reduce la proporción de la fase rutilo en el material, lo que disminuye su actividad fotocatalítica. Estos autores encontraron que la relación de fases anatasa (80%)–rutilo (20%) en el P-25 genera un gradiente energético que separa eficientemente las cargas fotogeneradas durante la iluminación y disminuye la recombinación de las mismas. Entonces, se podría esperar una disminución de la actividad fotocatalítica en la DHFCA de los catalizadores de la serie M(0,1)-P25 debida al cambio en la cristalinidad de las fases

anatasa-rutilo inducido por el tratamiento térmico al que fue sometido el P-25 durante la obtención de esos fotocatalizadores. Por su parte el fotocatalizador SG presenta la fase anatasa, con un pico de intensidad a 25° más ancho que el pico correspondiente para P-25 y P-25R lo que indica una menor cristalinidad en su estructura. La ausencia de la fase rutilo en el SG podría influir en la actividad fotocatalítica (Hurum *et al.*, 2003) de los fotocatalizadores de la serie M-SG.

Fig. 1: Diffractogramas de rayos X de TiO₂: SG (preparado por sol-gel), P-25 (comercial) y P-25R (comercial con proceso hidrotérmico).

DHFCA con TiO₂ P-25

En la Fig. 2 se presenta los resultados de la DHFCA con el TiO₂ P-25 durante 1 h de tratamiento y la evaluación del recrecimiento bacteriano después de un periodo de oscuridad de 24 h. La temperatura del sistema al final de la experimentación estuvo entre 38 y 40°C.

Fig. 2: DHFCA con TiO₂ P-25 (■), sin TiO₂ o SODIS (●), sin luz (×). Irradiación UV-A acumulada durante 1 h de tratamiento: 27,4 Wh/m². Cepa de *E. coli* utilizada: ATCC 11229.

En la Fig. 2 se observa que el proceso de desinfección con TiO₂ (trazo ■: SODIS + TiO₂) se acelera durante los primeros 15 min de tratamiento comparado con el tratamiento sin fotocatalizador (trazo ●: SODIS). Estos resultados permiten establecer que la unión de las técnicas SODIS y fotocatalítica conduce a una disminución apreciable del tiempo de exposición al sol necesario para la eliminación de la población bacteriana de *E. coli*, comparado con el necesario cuando se usa la técnica SODIS sola. La efectividad del tratamiento puede observarse cuando se determina la población bacteriana después de un periodo de oscuridad de 24 h. En el sistema SODIS, aunque se alcanza una desinfección total a 1 h de exposición solar, se encuentra un recrecimiento hasta 10⁵ UFC/mL después del periodo de oscuridad. Con el sistema SODIS + TiO₂ se alcanza una desinfección total de un inóculo de *E. coli* con una concentración aproximada de 10⁷ UFC/mL en 300 mL de agua en 1 h de tratamiento. Este sistema no presenta recrecimiento después de 24 h de oscuridad. Estos resultados permiten evidenciar que el tratamiento de DHFCA presenta un efecto residual asegurando la desinfección completa de la *unidosis* de agua sometida al tratamiento.

DHFCA con catalizadores preparados por impregnación del TiO₂ P-25; serie M(x)-P25

En la Tabla 1 se presenta los resultados de la desinfección de agua, la desinfección a 1 h de exposición, los valores de pH al inicio y al final de la experimentación, y por último el resultado de metal lixiviado al medio de reacción con cada uno de los fotocatalizadores de la serie M(0,1)-P25. En esta tabla se observa que el pH en todos los casos se mantuvo entre 6,0 y 7,6, lo que indica que el

medio de reacción es propicio para el metabolismo y reproducción de la *E. coli*. Además, se observa que se alcanza una desinfección de 99,9% con el fotocatalizador P-25. Sin embargo, la concentración final de *E. coli* fue de 3000 UFC/mL que está por encima del valor permisible para el consumo humano. Cuando se usan el Pd-P25 o el Ag-P25 se alcanza una desinfección del 100% en ambos casos. La impregnación de Pd o de Ag sobre el TiO₂ dio como resultado un fotocatalizador que potencialmente puede ser efectivo en la desinfección de agua, ya que condujo a una desactivación total de una población bacteriana alta. Al comparar el porcentaje de desinfección obtenido cuando se usan el Pd-P25 y Ag-P25 con el obtenido con el P-25R, se encuentra una diferencia de 44,4% en ambos casos, que es atribuible a la presencia de los metales Pd o Ag. Se deduce que la presencia de Pd o Ag en el TiO₂ fue capaz de compensar la disminución de la actividad del P-25 debida al cambio en la distribución de sus fases cristalinas ocasionado por el tratamiento térmico del procedimiento de preparación empleado. Según Linsebigler *et al.* (1995), la incorporación de Pd y otros metales nobles en el TiO₂ incrementa el tiempo de vida de los electrones fotogenerados a través de una barrera de potencial en la interfase metal-semiconductor, lo que aumenta la probabilidad de que los electrones se transfieran al medio para la producción de los radicales oxidantes.

Tabla 1: DHFCA con catalizadores de la serie M(0,1)-P25 con *E. coli* ATCC 11229, después de 15 min de tratamiento, radiación UV-A acumulada durante el ensayo: 10,0 Wh/m². T_{final} = 38-40°C. L.D.: Límite de detección.

Fotocatalizador	[<i>E. coli</i>] inicial 10 ⁻⁶ (UFC/mL)	[<i>E. coli</i>] final 10 ⁻⁴ (UFC/mL)	Desactivación (%)	pH inicial	pH final	Metal lixiviado
P-25	10,0	0,3	99,9	6,5	7,6	--
P-25R	9,0	400,0	55,6	6,5	7,4	--
Mo-P25	7,5	700,0	30,0	6,5	7,0	< L.D.
Pd-P25	11,0	0,0	100	6,8	7,1	< L.D.
Fe-P25	8,0	350,0	56,3	6,5	7,0	< L.D.
Ag-P25	9,0	0,0	100	6,0	7,3	< L.D.
SODIS	11,0	700,0	57,0	6,7	7,0	--

De otro lado, la disminución de la actividad fotocatalítica del P-25R respecto al P-25, confirma el efecto negativo del tratamiento térmico al que se somete el P-25, en la obtención de la serie M(0,1)-P25, que como se dijo antes genera un cambio en la cristalinidad de las fases del TiO₂. Los sistemas con Fe y Mo presentan niveles de desinfección relativamente bajos; 56,3 y 30,0% respectivamente. Se esperaría que la presencia del Mo⁴⁺ y el Fe³⁺ aumentara la acción bactericida del P-25 ya que estos metales pueden actuar como trampas de huecos evitando la recombinación del par electrón-hueco fotogenerado (Kemp y McIntyre, 2006, Yang *et al.*, 2002) lo que mejoraría la actividad fotocatalítica. Sin embargo, este efecto no se observa en ninguno de los dos casos, ya que la presencia de estos metales en el fotocatalizador causa una disminución en la DHFCA adicional a la causada por el tratamiento térmico. La acción bactericida de los fotocatalizadores Mo-P25 y Fe-P25 es menor que la del P-25R, e incluso menor que cuando se utiliza el sistema SODIS solo. En el caso de la impregnación con Fe, algunos autores han encontrado que es posible la formación de Fe₂O₃, el cual se puede convertir en un centro de recombinación del par fotogenerado (Yang *et al.*, 2002) contribuyendo a la disminución de la actividad del fotocatalizador, como la observada en este trabajo. En el caso del Mo, Kemp y McIntyre (2006), encontraron una concentración óptima entre 0,1-0,5% en peso de este metal en el TiO₂ para la fotodegradación del poliestireno bajo lámparas de radiación UV. Es posible entonces, que la concentración del Mo usada en el presente trabajo no sea la adecuada y por lo cual deberá ajustarse si se desea alcanzar una mayor actividad con el Mo-P25 que la observada. También se podría pensar que las modificaciones realizadas al P-25 originan cambios en el punto isoeléctrico (PI) del material y estos cambios ayudarían a explicar las diferencias observadas. Sprycha *et al.* (1992), evidenciaron cambios en el PI del óxido de Itrio cuando se somete a diferentes temperaturas de calcinación. Adicionalmente, Gumy *et al.* (2006), utilizaron varios TiO₂ comerciales con diferentes propiedades fisicoquímicas y comprobaron que el PI del TiO₂ afecta la eficiencia del proceso de desinfección fotocatalítica. Por lo tanto, el tratamiento térmico asociado al proceso de impregnación de los metales, además de inducir cambios en la cristalinidad de las fases del TiO₂, posiblemente cambie también el PI, afectando la DHFCA.

En la Figura 3 se muestra los resultados de la desinfección con fotocatalizadores de la serie M(0,5)-P25. En esta figura se observa que el sistema con el fotocatalizador con Ag (trazo ♦), alcanza una desinfección total en 20 min. Sin embargo, existe un efecto mayor a la acción fotocatalítica, que es atribuible a las propiedades bacteriostáticas que por su naturaleza tiene la Ag (Gaisford *et al.*, 2009). En el control que se hizo en oscuridad con este fotocatalizador se observó una disminución del 90% en la concentración de *E. coli*. Comparando el comportamiento del fotocatalizador con Mo (trazo ■) con el de los otros de esta misma serie, se observa que la presencia de Mo disminuye la actividad del P-25 y retarda la acción de la Ag en el fotocatalizador coimpregnado con Ag y Mo (trazo ●). Este efecto puede ser debido a que el contenido de Mo en el fotocatalizador no es el adecuado, como ha sido mostrado por Kemp y McIntyre (2006), quienes encontraron que el mejor comportamiento en la fotodesinfección se presentaba para concentraciones de Mo en un intervalo entre 0,1 y 0,5%. Aunque la concentración utilizada en este trabajo fue de 0,5% no es la adecuada podría ajustarse para aumentar la fotoactividad del TiO₂ P-25.

Fig. 3: DHFCA con catalizadores de la serie M(0,5)-P25, M: (♦) Ag, (■) Mo, (●) Ag/Mo, (×) P-25. Irradiación acumulada en 60 min: 77,8 Wh/m². Cepa de *E. coli* utilizada: ATCC 11229.

DHFCA con catalizadores preparados por el método sol-gel; serie M-SG

En la Figura 4 se presenta los resultados de la acción bactericida de los fotocatalizadores M-SG (M = Fe y Ag) a tres tiempos de desinfección y una radiación UV-A total acumulada de 35,2 Wh/m². El pH de los sistemas durante el tiempo de evaluación estuvo en el intervalo de 6,9 a 8,4, que al igual que los sistemas de desinfección con los fotocatalizadores ya analizados es un medio favorable para el crecimiento de la *E. coli*. Se observa que el P-25 sigue siendo el fotocatalizador más efectivo ya que a los 30 min de tratamiento se encuentra una desinfección total. Por otro lado, el SG (TiO₂ obtenido por el método sol-gel) presenta una baja actividad fotocatalítica respecto al P-25. El método de preparación utilizado en este caso fue el propuesto por Trapalis *et al.* (2003), en el que usaron el tetraetil-ortotitanato como sal precursora de TiO₂ y generaron las fases anatasa y rutilo en el fotocatalizador. Sin embargo, como se analizó anteriormente en los fotocatalizadores de la serie M(0,1)P-25, la relación de fases puede no ser la adecuada disminuyéndose la actividad fotocatalítica, como en el caso de la serie M(0,1)-P25, ver Fig. 1.

Fig. 4: Evaluación en la DHFCA de fotocatalizadores de la serie M-SG. Tiempo de tratamiento: (□) 0 min, (■) 30 min, y (▨) 60 min. Radiación UV-A acumulada: 35,2 Wh/m². Cepa de *E. coli* utilizada: ATCC 11229.

Ninguno de los catalizadores de la serie M-SG presenta mayor eficiencia en la DHFCA que la presentada por el sistema SODIS. La incorporación de los metales por el método sol-gel no mejoró la eficiencia del TiO₂ como se esperaba, sino por el contrario, disminuyó el efecto bactericida. En el

caso del dopado con Ag se esperaba que el metal actuara como trampa de electrones aumentando la actividad fotocatalítica como lo reportan Xin *et al.* (2005). Estos autores encontraron que el ión Ag^+ incorporado en la matriz de TiO_2 por un método sol-gel utilizando el *tert*-butoxido de titanio como sal de partida, aumenta la fotoactividad. Sin embargo, en este trabajo no se produjo tal aumento. Por otro lado, el catalizador Fe-SG tampoco muestra efectividad en el proceso de desinfección; incluso, se presenta un crecimiento bacteriano durante el tiempo de tratamiento. Yang *et al.* (2002), encontraron un aumento en la fotoactividad del TiO_2 , producido por sol-gel también utilizando como sal de partida el *tert*-butoxido de titanio, cuando aumentaron la concentración de Fe hasta un 1% (porcentaje atómico). Es por lo tanto probable, que la no efectividad del catalizador Fe-SG puede deberse a que se usó una concentración no adecuada de Fe en la matriz de TiO_2 . Otro factor que pudo incidir en el resultado fue la sal de partida para la obtención del TiO_2 . En este trabajo se utilizó como sal de partida el butoxido de titanio, a diferencia de los métodos propuestos por Trapalis *et al.* (2003), Yang *et al.* (2002) y Xin *et al.* (2005) quienes usaron *tert*-butoxido de titanio y tetraetilortotitanato. Estos resultados permiten asegurar que la fotoactividad del TiO_2 es muy sensible no sólo al método de preparación del fotocatalizador sino también a otras variables como la sal de titanio de partida y la concentración del metal dopante. Por lo tanto, el método de preparación del TiO_2 es un factor muy importante que debe ser estudiado de forma más detallada y precisa si se desea obtener fotocatalizadores de alto desempeño en la DHFCA.

CONCLUSIONES

La unión de las técnicas solar y fotocatalítica para desinfectar *unidosis* de agua con una concentración de *E. coli* de aproximadamente 10^7 UFC/mL permite disminuir el tiempo de exposición para la desinfección total a menos de 30 min a condiciones locales de Bucaramanga, Colombia y consecuentemente en zonas de alta irradiación solar. La unión de estas dos técnicas hace mucho más eficiente la DHFCA comparado con el sistema SODIS. El TiO_2 (Degussa P-25) como bactericida activado por luz solar presenta una alta actividad en la DHFCA, y ésta es aún mayor cuando se impregna con Ag y Pd.

La actividad catalítica del TiO_2 modificado con metales de transición depende del método de preparación del fotocatalizador (sol-gel o impregnación húmeda), de la sal de titanio de partida para el caso del sol-gel y de la concentración del metal dopante. Metales como el Mo y el Fe, a concentraciones de 0,5 y 0,1% en peso respectivamente, retardan la acción del P-25, mientras que el Pd, a una concentración de 0,1% en peso, aumenta la actividad en la DHFCA.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a COLCIENCIAS por la financiación del proyecto código: 1102341-19419, y al grupo GIMBA-UIS por su colaboración. Camilo A. Castro agradece a Colciencias y a la UIS por la beca recibida para sus estudios doctorales.

REFERENCIAS

- Carp, O., C.L. Huisman y A. Reller; *Photoinduced reactivity of titanium dioxide*, Prog. Solid State Chem.: 32(1), 33-177 (2004).
- Freeman, D., y C. Szymanski; *PSI Sends Critical Water Purification Tools to Tsunami Survivors*, (2005), <http://www.psi.org/news/0105a.html>, acceso: 3 de Agosto (2008).
- Gaisford, S. y otros cuatro autores; *An in vitro method for the quantitative determination of the antimicrobial efficacy of silver-containing wound dressings*, Int. J. Pharm.: 366(1), 111-116 (2009).
- Gumy, D. y otros seis autores; *Catalytic activity of commercial TiO_2 powders for the abatement of the bacteria (*E. coli*) under solar simulated light: Influence of the isoelectric point*, Appl. Catal. B: Env.: 63(1-2), 76-84 (2006).
- Hermann, J.M.; *Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatálisis heterogénea*, In Solar Safe Water, 1ª edición, pp 153-170 Escuela de Posgrados UNSAM, Buenos Aires, Argentina (2005).

- Hurum, D.C., y otros cuatro autores; *Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P-25 mixed phase oxide TiO₂ using EPR*, J. Phys. Chem.: 107(19), 4545-4549 (2003).
- Kemp, T.J., y R.A. McIntyre; *Influence of transition metal-doped titanium (IV) dioxide on the photodegradation of polystyrene*, Polym. Degrad. Stab.: 91(12), 3010-3019 (2006).
- Linsebigler, A.L. y otros tres autores; *Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results*, Chem Rev.: 95(3), 735-738 (1995).
- Marin, J.M., y otros tres autores; *Soporte de Nuevas Películas de TiO₂ y TiO₂/SiO₂ sobre Gránulos de Poliéster para Aplicación en Fotocatálisis*, Inf. Tecnol.: 19(6), 9-20 (2008).
- Ni, M., y otros tres autores; *A review and recent developments in photocatalytic water splitting using TiO₂ for hydrogen production*, Renew. Sustain. Energ. Rev.: 11(3), 401-425 (2007).
- Nikolau, A., y otros tres autores; *DBP Levels in Chlorinated Drinking Water: Effect of Humic Substance*, Env. Monitor. Ass.: 93(1), 301-319 (2004).
- Piera, E., y otros cuatro autores; *Relationship concerning the nature and concentration of Fe (III) species on the surface of TiO₂ particles and photocatalytic activity of the catalyst*, Appl. Catal. B: Env.: 46(4), 671-685 (2003).
- Rajagopal, G. y otros tres autores; *Biocidal effects of photocatalytic semiconductor TiO₂*, Colloids and Surf. B.: 51(2), 107-111 (2006).
- Rengifo-Herrera, J.A., y otros cinco autores; *Escherichia coli inactivation by N, S co-doped commercial TiO₂ powders under UV and visible light*, Appl. Catal. B: Env.: 84(3), 448-456 (2008).
- Rincón, A.G. y C. Pulgarín; *Photocatalytic inactivation of E. Coli: effect of (continous-intermittent) light intensity and of (suspended-fixed) TiO₂ concentration*, Appl. Catal. B: Env.: 44(3), 263-284 (2003).
- Solarte, Y., y otros tres autores; *Uso de la radiación solar (UV-A y temperatura) en la inactivación del Vibrio cholerae en agua para consumo humano. Factores que condicionan la eficiencia del proceso*, Col. Med.: 28(3), 123-129 (1997).
- Sprycha, R., J. Jablonski, y E. Matijević; *Zeta potential and surface charge of monodispersed colloidal yttrium (III) oxide and basic carbonate*, J. Colloid Interf. Sci.: 149(2), 561-568 (1992).
- Sun, D.D., J.H. Tay, y K.M. Tan; *Photocatalytic degradation of E. coliform in water*, Water Res.: 37(14), 3452-3462 (2003).
- Trapalis, C.C. y otros seis autores; *TiO₂ (Fe³⁺) nanostructured thin films with antibacterial properties*, Thin Solid Films: 433(1), 186-190 (2003).
- Xin, B. y otros ocho autores; *Photocatalytic activity and interfacial carrier transfer of Ag-TiO₂ nanoparticle films*, Appl. Surf. Sci.: 252 (5), 2050-2055 (2005).
- Xu, J.C. y otros cuatro autores; *Doping metal ions only onto the catalyst surface*, J. Mol. Catal. A: Chem.: 219(2), 351-355 (2004).
- Yang, P., y otros tres autores; *Titanium dioxide nanoparticles co-doped with Fe³⁺ and Eu³⁺ ions for photocatalysis*, Mat. Lett.: 57(4), 794-801 (2002).
- Yuan, J. y otros tres autores; *Preparations and photocatalytic hydrogen evolution of N-doped TiO₂ from urea and titanium tetrachloride*, Int. J. Hydrogen Energy: 31(10), 1326-1331 (2006).
- Zan, L. y otros tres autores; *Photocatalysis effect of nanometer TiO₂ and TiO₂-coated ceramic plate on Hepatitis B virus*, J. Photochem. Photobiol. B.: 86(2), 165-169 (2006).