15

DESINFECCIÓN DE AGUA

José Roberto Guimarães, Jorge Ibáñez, Marta I. Litter y Ramón Pizarro

1. PROBLEMÁTICA DE LA CONTAMINACIÓN

Las aguas utilizadas en los procesos productivos retornan contaminadas a los cursos de agua; en la mayoría de los casos se deteriora su calidad para usos posteriores, inclusive la irrigación. Dependiendo del grado de contaminación, el agua residual puede ser nociva para la vida, causando por ejemplo, la mortandad de peces. También puede producirse una liberación de compuestos volátiles, que provocan mal olor y sabor acentuado, y que podrían traer problemas en una nueva operación de purificación y tratamiento del agua [1].

Según el Banco Nacional de Desarrollo Económico y Social Brasileño [2], el 65% de las internaciones hospitalarias de niños menores de 10 años están asociadas a la falta de saneamiento básico. En los países en desarrollo, se estima que el 80% de las enfermedades y más de un tercio de las muertes están asociadas a la utilización y consumo de aguas contaminadas [3]. La hepatitis infecciosa, el cólera, la disentería y la fiebre tifoidea son ejemplos de enfermedades de transmisión hídrica, que representan un serio problema de salud pública.

Las enfermedades infecciosas son transmitidas primariamente por la contaminación de las fuentes de agua con deposiciones de animales, las cuales pueden ser agentes muy activos para el transporte de enfermedades. El uso de tales aguas para beber o cocinar, el contacto con la misma durante baños, o la inhalación de pequeñas gotitas (aerosoles) pueden resultar en infecciones.

La desinfección de aguas de abastecimiento se define como el proceso integrante de una estación de tratamiento de agua que tiene como objetivo la inactivación de microorganismos presentes en el medio, minimizando la probabilidad de transmisión hídrica de enfermedades, y el manejo del agua tratada [4].

2. TIPOS DE MICROORGANISMOS

Se reconoce que el agua es uno de los principales vehículos transportadores de microorganismos causante de enfermedades provenientes del aparato digestivo del hombre y de otros animales. Las coliformes fecales son un grupo grande de microorganismos, habitantes usuales de los intestinos de los animales superiores. Estos microorganismos son de fácil identificación comparados con los microorganismos patógenos, que normalmente se encuentran en mucho menor número y cuya identificación es laboriosa [5]. La presencia de coliformes en una muestra no siempre indica que el agua está contaminada con microorganismos patógenos, sino que, en términos estadísticos, su concentración puede y debe servir como parámetro para alertar sobre la existencia de contaminación fecal y de microorganismos patógenos.

Los microorganismos patógenos están relacionados con enfermedades específicas de transmisión hídrica. La fiebre tifoidea, las fiebres paratifoideas, la disentería bacteriana y el cólera son causadas por bacterias, la amibiosis o disentería amebiana por protozoarios, la esquistosomosis por gusanos (helmintos) y larvas, en tanto que ciertos virus originan la hepatitis infecciosa y la poliomielitis [5].

3. ESTERILIZACIÓN Y DESINFECCIÓN

La esterilización de un material implica que se realizó un proceso de eliminación de todas las formas de vida en ese medio, es decir que está completamente libre de gérmenes vivos, y no puede hablarse de un material "quasi" o semi-estéril [6-7]. La esterilización es importante en aplicaciones medicinales, bioindustriales y agrícolas. Por su parte, el proceso de desinfección se usa sólo para destruir microorganismos patógenos (infecciosos), sin que necesariamente se hayan destruido todos los microorganismos. Puede haber destrucción de las formas vegetativas, pero no obligatoriamente de las esporuladas. Por lo tanto, la esterilización es un caso particular de la desinfección.

La evaluación de la eficiencia de distintas técnicas para la desinfección y esterilización de efluentes, es decir, para la inactivación de microorganismos, demuestra que cada una de ellas presenta ventajas y desventajas. La esterilización se realiza utilizando, principalmente, agentes físicos (calor seco o húmedo) y, en algunos casos, membranas de filtración. Puede usarse también irradiación UV-C directa, oxidación electroquímica y fotocatálisis heterogénea con TiO_2. El calor y la luz UV, si bien son efectivas, pueden dañar también a animales y plantas presentes junto a las bacterias. El método electroquímico es lento. En los últimos tiempos, la fotocatálisis heterogénea con TiO_2 ha sido objeto de varios estudios para evaluar su eficiencia en la inactivación de microorganismos y esterilización en comparación con otras técnicas.

En contraposición, en un proceso de desinfección normalmente se utilizan sustancias químicas, denominadas desinfectantes.

4. MECANISMOS DE DESINFECCIÓN Y REINFECCIÓN

Mientras que la mayoría de los agentes desinfectantes normalmente utilizados en aguas inactiva los microorganismos por una interacción (reacción) química, la inactivación de los microorganismos por irradiación se debe a la absorción de radiación ultravioleta (UV) de alta energía, que causa reacciones fotoquímicas de los componentes fundamentales de las células, perjudicando así su funcionamiento normal. Por ejemplo, se interrumpe el mecanismo de duplicación, o se provoca la muerte de la célula [8].

Según Bolton [9], el mecanismo de desinfección por UV depende de la absorción de la radiación por las proteínas, y por los ácidos nucléicos (RNA y DNA) de un dado microorganismo. La absorción de dosis altas de UV por las proteínas presentes en las membranas celulares lleva a la ruptura de esas membranas y, consecuentemente, a la muerte de la célula. En cambio, la absorción de dosis más bajas de UV por el DNA puede interrumpir la capacidad del microorganismo de reproducirse, impidiéndole infectar el medio. El DNA es un ácido nucléico que contiene una secuencia de cuatro bases nitrogenadas (adenina, citosina, guanina y timina), secuencia que constituye el código genético. Las dos hélices que constituyen el DNA permanecen unidas por los enlaces de hidrógeno que se establecen entre bases apareadas de ambas hélices (por ejemplo, adenina con timina y citosina con guanina).

Algunas moléculas presentes en el DNA, como las purinas y pirimidinas, absorben fuertemente la radiación ultravioleta (con un máximo en 254 nm) y sufren cambios químicos, como formación de dímeros e hidratos. La dimerización de la timina ha sido considerada como la causa principal del efecto mutagénico de la radiación UV. Si una de dos timinas adyacentes absorbe un fotón UV, se forma el dímero y se romperá la estructura del DNA; se bloquea así la elongación de las cintas hijas durante la replicación del DNA y se inhibe la

capacidad de reproducción del microorganismo. Éste es el mecanismo fundamental de la desinfección UV, representado en la Figura 1.

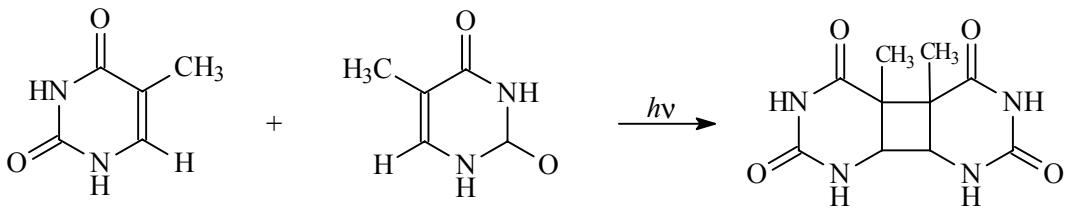

***Figura 1**. Dimerización fotoquímica de dos bases timina.*

En el proceso de desinfección con radiación ultravioleta pueden ocurrir dos fenómenos. Bajo algunas condiciones, ciertos microorganismos poseen la capacidad de reparar el daño causado al DNA durante la exposición y retornar al estado original, inclusive volviéndose a reproducir. Con algunas células dañadas puede ocurrir el proceso de fotorreactivación: si la dimerización no es muy irreversible, la radiación solar entre 330-500 nm, puede catalizar la ruptura de los dímeros y producir reversión [8, 16].

5. METODOLOGÍAS CLÁSICAS DE DESINFECCIÓN DE AGUA

Entre los agentes químicos de desinfección más utilizados, se destacan el cloro elemental gaseoso (Cl_2), el hipoclorito (ClO^-), la mezcla de cloro con amoníaco (Cl_2/NH_3) que forman cloramina, el dióxido de cloro (ClO_2), el ozono (O_3) y el permanganato de potasio ($KMnO_4$). También se utiliza extensamente la luz ultravioleta. Se han desarrollado también métodos modernos que se basan en la generación de oxígeno singulete por absorción de radiación por un colorante, la irradiación con rayos γ y la fotocatálisis heterogénea UV/TiO_2. En la Tabla I se muestran los efectos bactericidas y remanentes de algunos de los tratamientos de aguas [10-14] y aire [15].

Tipo	Efecto bactericida	Efecto remanente
O_3	+++	0
Cl_2	++	+
ClO_2	++	+
Cloraminas	+	++
UV	++	0
Colorantes/luz visible	+	En estudio
Irradiación γ	+++	+++
UV/TiO_2	Esterilización	En estudio

Tabla I. Efecto bactericida y remanente de algunos de los tratamientos comunes de aguas y aire.

El cloro molecular se dismuta en agua formando ácido hipocloroso (HclO, pKa = 7,54) o anión hipoclorito (ClO^-).

$$Cl_2(ac) + H_2O = HClO(ac) + Cl^- + H^+ \quad (1)$$

$$Cl_2(ac) + 2\ OH^-(ac) = ClO^-(ac) + Cl^- + H_2O \quad (2)$$

La dismutación ocurre en mayor grado en medio alcalino, pero el cloro posee un poder de desinfección mayor en medio ácido. El desinfectante también puede ser utilizado en forma de sales. Su uso está muy extendido porque tiene varios aspectos atractivos: logra la inactivación efectiva de una gran gama de patógenos comúnmente encontrados en las aguas, su costo es bajo, y tiene un efecto residual fácilmente controlado y monitorizado que protege al agua de una reinfección [8]. Una de las desventajas de la utilización del cloro es la posible formación de compuestos orgánicos clorados, como triclorometano por reacción con los contaminantes orgánicos.

Las cloraminas se forman por reacción del cloro con amoníaco. De las varias especies formadas en esta reacción, la monocloroamina (NH_2Cl) es la activa para la desinfección de agua potable. En comparación con otros desinfectantes menos eficientes para la inactivación de virus y protozoarios, la mezcla cloro/amoníaco provee un efecto residual que la hace útil como desinfectante secundario, para evitar el crecimiento biológico en los tanques de almacenamiento y puntos finales de redes. En sistemas donde se utiliza la cloroaminación, la presencia de triclorometano es muy baja.

El dióxido de cloro también es un oxidante eficiente. Se obtiene normalmente por reacción del Cl_2, HClO ó HCl con el clorito de sodio. Puede obtenerse también por reacción de clorato de sodio, $NaClO_3$ con HCl. Debe producirse *in situ*, ya que el gas es explosivo a altas presiones, y no puede comprimirse ni transportarse. No produce triclorometano, pero genera como subproducto ClO_2^- y ClO_3^-, iones sospechosos de causar anemia. El ClO_2 es efectivo en la destrucción de patógenos como *Giardia* y *Cryptosporidiun* [16].

El ozono, al igual que el dióxido de cloro, es inestable y no puede ser transportado ni almacenado y, por lo tanto, debe ser producido *in situ*. Las especies oxidantes son el propio O_3 o los radicales hidroxilo (ver Capítulo 1). En comparación con Cl_2, ClO_2 y las cloraminas, es muy eficiente en bajas concentraciones, y más efectivo en la inactivación de patógenos, incluyendo bacterias, protozoarios y virus. También sólo debe ser utilizado como desinfectante primario, pues no tiene efecto residual en agua. El O_3 no forma subproductos de desinfección (SPD) organoclorados, pero pueden aparecer compuestos bromados si el agua contuviera bromuros, además de otros productos orgánicos tales como aldehídos o cetonas [8, 16].

El permanganato (MnO_4^-) se obtiene a partir del dióxido de manganeso (MnO_2). Se trata de un compuesto bastante oxidante, y es utilizado principalmente en el control de olor y sabor, remoción de color y control de crecimiento de microorganismos en estaciones de tratamiento de aguas. También remueve hierro y manganeso, y puede ser útil en la remoción y en el control de precursores de THM y otros subproductos antes del uso de otros desinfectantes. El permanganato de potasio inhibe el crecimiento de bacterias (por ejemplo, coliformes, *Vibrio cholerae, Salm. Typhi* y *Bact. Flexner*) y virus (polivirus, bacteriófagos) [8].

La radiación UV es una alternativa de creciente aplicación en la desinfección de aguas de abastecimiento y residuales. Se ha comprobado fehacientemente que la radiación UV es eficiente en la inactivación de bacterias, virus (colifago, virus de la hepatitis A, polivirus y rotavirus) y protozoarios (por ejemplo, cistos de *Giardia lambia* y *Giardia muris, Acanthamoeba rhysodes* y *Cryptosporidiun*). No se forman subproductos durante la desinfección, y para mantener un efecto residual es habitualmente necesaria la adición de otros agentes químicos [8].

6. DESINFECCIÓN DE AGUA POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

En las últimas dos décadas, las leyes ambientales en todo el mundo se han vuelto cada vez más restrictivas. Por este motivo, en los últimos 10 a 15 años, se realizaron diversas investigaciones para el desarrollo de tecnologías de tratamiento de residuos y abatimiento de contaminantes con relaciones costo/beneficio adecuadas. Las TAOs (ver Capítulo 1) han recibido gran atención porque, evidentemente, estos procesos pueden ser utilizados para la destrucción de microorganismos patogénicos.

En este sentido, la fotocatálisis heterogénea ha sido bastante investigada, ya que el $HO^{\bullet}$ es uno de los radicales libres más reactivos y uno de los oxidantes más fuertes, tal como se ha visto en el Capítulo 1 [17]. También se ha encontrado que la fotocatálisis heterogénea con TiO_2 es efectiva en sistemas bioquímicos para destruir células malignas [18-20].

La Tabla I muestra que el uso de UV/TiO_2 aparece como una técnica muy prometedora, ya que: (a) evita la formación de compuestos halogenados, que pueden ser peligrosos (carcinogénicos o mutagénicos) o malolientes; (b) no es una técnica cara; (c) parece actuar sobre todos los tipos de bacterias, incluyendo Gram (+) y (-), y sobre otros microorganismos [11,21]. Como se vio a lo largo del libro, el fotocatalizador es abundante y barato y su recuperación es fácil o puede ser inmovilizado sobre soportes adecuados. La técnica fotocatalítica es particularmente conveniente para instalaciones rurales y remotas (campamentos, instalaciones militares), pero incluso se ha considerado su aplicación a la desinfección de aguas municipales [22-23]. No requiere suministro eléctrico de alto voltaje como el ozono y puede ser usado aún con luz solar. Sin embargo, puede observarse que la materia orgánica interfiere con el método, y es entonces aconsejable aplicar un tratamiento fotocatalítico como paso final de un tratamiento en etapas. La variedad de microorganismos tratados hasta el momento, indica la versatilidad de la técnica: bacterias, como *Escherichia Coli* [14], *Lactobacillus acidophilus*,. *Fecal Coliforms*, *Streptococus mutans*, *Streptococus rattus*, *Streptococus cricetus*, *Streptococus sobrinus AHT*, *Deinococcus radiophilus* (que es resistente a los rayos γ y poco atacable por $HO^{\bullet}$, ver [14]), *Serratia marcescens* [15]; levaduras, como *Saccharomyces cerevisiae*; algas, como *Chlorella vulgaris*, y virus como *MS2 fago* [14], *B. fragilis bacteriofago* [14] y *Poliovirus 1*. Los virus requieren el uso de agentes adicionales como el Fe(II) y la presencia de O_2. Aunque el mecanismo de acción es aún desconocido, se cree que la actividad bactericida se debe a la oxidación directa de la coenzima A. Los radicales $HO^{\bullet}$ y probablemente otras especies activas como $O_2^{\bullet-}$, $HO_2^{\bullet}$ y H_2O_2 provocan daños sobre los microorganismos. Debido al gran tamaño de las bacterias, se postula también que operan interacciones de largo alcance entre ellas y el fotocatalizador, en contraste con las interacciones de corto alcance entre moléculas.

7. INACTIVACIÓN DE MICROORGANISMOS POR FOTOCATÁLISIS CON TiO_2

Matsunaga y colaboradores [10] informaron en 1985 "un nuevo concepto de esterilización fotoquímica", por el cual podían inactivarse células microbianas por fotocatálisis heterogénea. Se esterilizaron suspensiones de *Lactobacillus acidophilus* (gram positiva), *Saccharomyces cerevisiae* (levadura) y *Escherichia coli* (gram negativa), todas en el rango de concentración de 10^3 células/mL, por acción de dióxido de titanio dopado con platino (TiO_2/Pt) bajo irradiación UV con una lámpara de haluro metálico, durante 60 a 120 minutos. Se atribuyó la muerte de estas células a la inhibición de la respiración, por la oxidación fotoelectroquímica de la Coenzima A (CoA). La eficiencia del proceso fue mucho menor para *Chlorella vulgaris* (alga verde). La Tabla II muestra las diferencias.

Microorganismo	Tiempo de exposición (min.)	Tasa de supervivencia (%)
Saccharomyces cerevisie	60 120	54 0
Escherichia coli	60 120	20 0
Lactobacillus cidophilus	60	0
Chorella vulgaris	60 120	85 55

Tabla II. *Eficiencia del poder de inactivación del TiO_2/Pt–UV para varios microorganismos.*

En el caso del *Streptococcus mutans* (concentración aproximada 1×10^4 células/mL), con 0,1% de TiO_2 en polvo e irradiación con una lámpara de mercurio de 100 W, más de 99 % de las células fueron eliminadas (muertas) en 80 minutos, y no se observó ninguna colonia de microorganismos luego de 100 minutos de irradiación [24].

En un reactor continuo (tiempo de residencia de 16 minutos bajo irradiación con una lámpara de vapor de mercurio de1800 microeinsteins/m^2s), con TiO_2 inmovilizado en una membrana de acetato de celulosa, se desinfectó un cultivo de *Escherichia coli*, de concentración inicial de 10^2 células/mL, hasta menos del 1% de organismos sobrevivientes [25].

Nagane y otros [26] inactivaron, con luz de una lámpara fluorescente (λ = 578 nm) y dióxido de titanio (0,1% (m/v) de rutilo), microorganismos de la cavidad oral, en una concentración de aproximadamente 1×10^4 células/mL. En el caso del *Streptococcus cricetus* HS-6, se produjo una reducción significativa del número de bacterias viables, que se redujo aproximadamente dos órdenes de magnitud después de 60 minutos de ensayo. En el caso del *Actinomyces viscosus*, ATCC 19246, se produjo una gran inhibición del crecimiento, llegando a no detectarse células viables después de 15 minutos de exposición a la luz. Notablemente, los cultivos de *Streptococcus rattus* FA-1 también se inactivaron totalmente en 60 minutos de experimento, tanto con luz como a oscuras. Finalmente, no se observó ningún efecto sobre la viabilidad de los microorganismos *Streptococcus rattus* BHT y *Candidaalbicans* IFO 1060 tanto en presencia como en ausencia de luz.

Utilizando el efecto esterilizador del dióxido de titanio iluminado, Cai y otros [19] eliminaron células malignas. Se irradió una suspensión de células cancerígenas HeLa en presencia de TiO_2 (100 μg cm^{-3}) durante 10 minutos con una lámpara UV (vapor de mercurio de alta presión, 500 W). Se concluyó que las células se volvían inviables por acción de los radicales $HO^{\bullet}$ y $HO_2^{\bullet}$ y de los fotohuecos. La Figura 2 muestra los varios modos de ensayo y sus eficiencias en relación con el tiempo de exposición de las células HeLa. El efecto de la fotocatálisis heterogénea se nota claramente. Un ensayo fotoelectroquímico (ver Capítulo 8) realizado por el mismo grupo de investigación [18] mostró que la reducción de las células viables era proporcional al aumento de la fotocorriente anódica; este resultado es también una evidencia de destrucción de las células por los agujeros fotogenerados en las partículas de TiO_2.

Con el objetivo de evaluar la fotocatálisis heterogénea en la desinfección de aguas, Ireland y col. [27] irradiaron con luz UV (300-400 nm) anatasa inmovilizada en un reactor en flujo por el que recirculaban aguas recicladas descloradas o aguas superficiales, a las que se agregó un cultivo puro de *Escherichia coli*. En el caso de las aguas recicladas previamente descloradas, después de 6 minutos de exposición del cultivo bacteriana, se observó una reducción de células viables de hasta 7 órdenes de magnitud. La concentración inicial de células estaba por encima del límite máximo de medición y después de ser tratada cayó a un

valor menor que 1 UFC/100mL. En un experimento paralelo, la adición de tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$) a la suspensión bacteriana hizo disminuir drásticamente el poder de desinfección. Este efecto se ha atribuido a la desparición de los radicales hidroxilo, que son secuestrados por el tiosulfato.

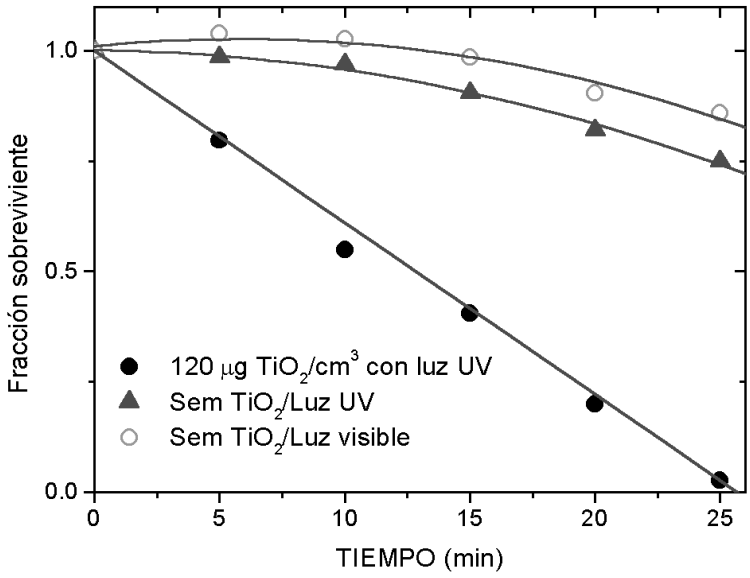

Figura 2. *Eficiencia de inactivación de células HeLa en diferentes condiciones de ensayo.*

También se realizaron algunos ensayos con aguas superficiales, con color, algas y carbono orgánico total en el rango de 20 mg L^{-1}. Se alcanzó un factor de reducción de coliformes totales de $1{,}7\times10^2$ en 6 minutos de exposición cuando la concentración inicial era 1 UFC/100mL, y en 18 minutos para concentraciones más bajas (<1 UFC/100mL). La reducción de bacterias heterotróficas fue menor. La concentración inicial bajó por paso de 3,4 x 10^3 a 2,3 x 10^2 UFC/100mL. Para aumentar el poder de desinfección en ese medio, se aumentó la concentración de radicales hidroxilo agregando peróxido de hidrogeno (H_2O_2) en cantidades adecuadas para mantener una concentración de 6,5 mmol L^{-1} durante el ensayo. Después de 9 minutos de exposición, los coliformes y bacterias heterotróficas se redujeron tres órdenes de magnitud; después de 28 minutos se observó también una reducción del color del agua.

En otro experimento, se irradiaron 25 galones (unos 100 L) de una suspensión de *Escherichia coli* HB101, que contenía alrededor de 10^6 células/mL, con un conjunto de una lámpara fluorescente (F40/CW, Sylvania) y otra de haluro de tungsteno (DEK/DFW, Sylvania) en un reactor de vidrio termostatizado, en presencia de TiO_2 (Degussa P-25) 1 g/L. Menos del 5% de la energía radiante relativa correspondía la luz de longitud de onda corta, es decir, UV. Después de 30 minutos de irradiación (~ 1660 μY s^{-1} m^{-2}) se produjo una inactivación total de las células, o sea, la desinfección de la muestra de agua [28]. Al disminuir la concentración de TiO_2 a 0,1 g L^{-1}, se duplicó el tiempo requerido para alcanzar la inactivación prácticamente total. También se observaron efectos sinérgicos entre el calor, la luz y la propia fotocatálisis heterogénea en la inactivación de las células.

Zhang y colaboradores [29] realizaron experimentos para evaluar el potencial de inactivación fotocatalítica de bacterias (*Escherichia coli* #W0400) en agua utilizando luz solar. Observaron una inactivación de las células en el orden de 99% después de 23 minutos de exposición a la luz solar, con una concentración de 0,2 g L^{-1} en TiO_2. Como no se utilizó

agua natural no se evaluó el posible efecto de compuestos orgánicos e inorgánicos en el proceso de desinfección.

Sjorgren y Sierka [21] describieron la inactivación fotocatalítica (1 g L^{-1} Degussa P25) de un bacteriófago (fago MS2 = ATCC15597B1) usando como huésped *Escherichia coli* (ATCC15597). En un experimento paralelo también se agregó $FeSO_4.H_2O$ (2 µmol L^{-1}). Se utilizó una lámpara UV de15 W, λ = 365 nm, intensidad 2 mW cm^{-2}, próxima a la de la luz solar en días claros (3 2 mW cm^{-2}). La Figura 3 muestra un aumento significativo de eficiencia (definida como log [N_0/N], ver leyenda de la figura) cuando se utilizan los dos compuestos en combinación se atribuye a la reacción de Fenton.

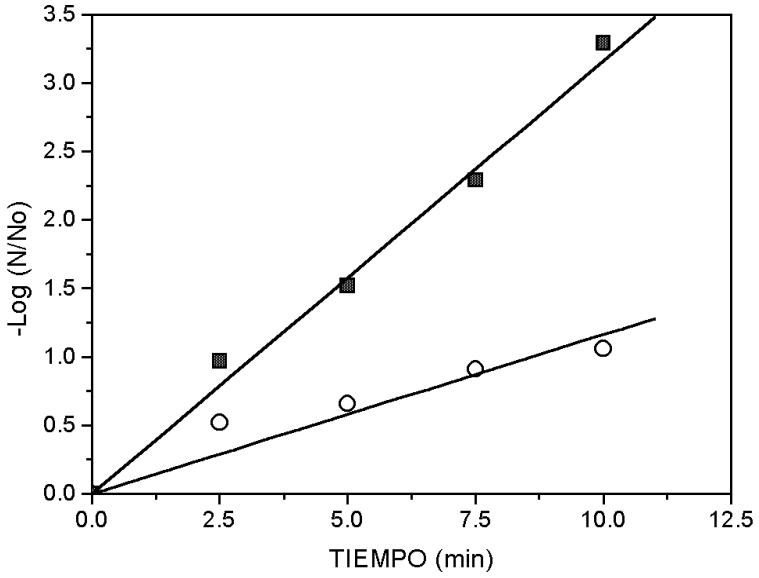

Figura 3. *Eficiencia en la inactivación de colifago en dos condiciones. (o) TiO_2 y (■) TiO_2 + $Fe.SO_4$; No(1×10^3 y 1×10^2 PFU/mL, respectivamente) y N son las concentraciones inicial e instantánea del fago, respectivamente.*

Watts y otros [30], realizaron un estudio del potencial de utilización de la fotocatálisis heterogénea en la inactivación de bacterias y virus presentes en un efluente proveniente de un tratamiento secundario de aguas residuales, usando luz solar y luz solar simulada (luz negra). En todos los ensayos se utilizaron TiO_2 (250 mg L^{-1}), coliformes totales, 5 x 10^7 UFC mL^{-1}; coliformes fecales, 1 x 10^6 UFC mL^{-1} y polivirus, 3 x 10^3 virus mL^{-1}. Los resultados de este trabajo mostraron que el polivirus es inactivado más rápidamente que las bacterias del grupo coliforme, tanto con luz artificial (lámpara de luz negra F40BL) como con luz natural (solar). En el caso de las bacterias, fueron necesarios 150 minutos de exposición con la lámpara F0BL para alcanzar una reducción de dos órdenes de magnitud, mientras que se alcanzó la misma reducción del polivirus en 30 minutos de exposición de luz natural o artificial.

La Figura 4 muestra los resultados de la irradiación de una suspensión de células cancerígenas humanas, U937 de concentración aproximada 10^6 células/mL. Se utilizó 1000 µg mL^{-1} de dióxido de titanio coloidal, irradiada a temperatura ambiente con una lámpara de vapor de mercurio de alta presión de 500 W filtrada para seleccionar un rango de longitudes de onda de 300-400 nm. En la oscuridad y en presencia de TiO_2, en 30 minutos prácticamente no se observó inactivación de las células (menos del 10%). Cuando la suspensión celular fue sólo irradiada con luz UV (sin TiO_2), en el mismo período de ensayo se produjo la inactivación de aproximadamente 20% de las células. Sin embargo, cuando las células fueron expuestas a la luz UV y en presencia del fotocatalizador, la inactivación fue prácticamente de

100%, para el mismo tiempo de irradiación. El fenómeno fue atribuido a la ruptura de las cadenas de DNA presentes en las células por las especies fotogeneradas, tales como $HO^{\bullet}$, $HO_2\bullet$ y H_2O_2. Cuando se agregó catalasa en la suspensión, disminuyó el efecto de inactivación, pues esa enzima degrada el agua oxigenada [20].

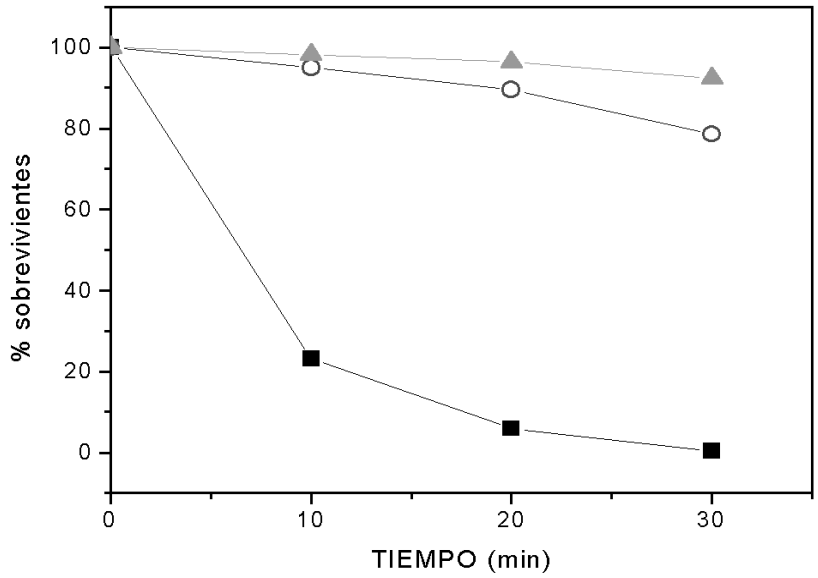

Figura 4. *Eficiencia del proceso de fotocatálisis en diferentes condiciones: (▲) TiO_2 a oscuras; (○) luz UV; y (■) TiO_2 y luz UV.*

En otro trabajo [12], se colocó una suspensión bacteriana de *Escherichia coli* (2×10^5 células/mL) sobre un vidrio plano cubierto con una película de aproximadamente 0,4 µm de TiO_2, y se irradió con una lámpara de luz negra de 15 W e intensidad 1,0 mW cm^{-2} a 360 nm. Después de 1 hora de ensayo se consideró que se había producido la completa esterilización del medio. Cuando las células fueron irradiadas únicamente con luz ultravioleta sólo se alcanzó una inactivación de 50% después de 4 horas, mientras que no hubo inhibición en ausencia de luz UV. En una segunda etapa, se aislaron las bacterias ($1,5\times10^4$ células/mL) de la película de TiO_2 colocando sobre ésta una membrana hidrofílica de PTFE (50 µm de espesor y poros de 0,4 µm), la cual retenía las bacterias, pasando prácticamente sólo agua. El sistema fue irradiado desde la cara trasera de la película de TiO_2. Aunque la intensidad luminosa en la superficie de la capa de TiO_2 fue menor, ≈ 0,4 mW cm^{-2}(ver Capítulo 10), y a pesar de la membrana, se observó un efecto de inactivación de las células bacterianas semejante al caso anterior y se constató una concentración de 2×10^{-7} mol L^{-1} de H_2O_2 en el agua en contacto con la película de TiO_2 después de 2 horas de irradiación [12].

Con el objetivo de demostrar el potencial del proceso de fotocatálisis heterogénea, Dillert y colaboradores [31] realizaron un estudio de desinfección en presencia de sustancias tóxicas, en un agua residual municipal pretratada. También se hicieron ensayos con cultivo puro de *Escherichia coli*. Se irradió TiO_2 (Degussa P-25, 5 g L^{-1}), con dos tipos de lámparas, ambas de mercurio de alta presión. Las concentraciones iniciales de microorganismos estaban en el rango de 1-20 $\times10^4$ y entre 300-1000 $\times10^4$ UFC mL^{-1}, en las aguas residuales y en el cultivo puro, respectivamente. En algunos casos, se produjo una reducción microbiana de 5 órdenes de magnitud en la primera hora de irradiación, llegando a 7 en cinco horas de ensayo.

Melián y colaboradores [32], realizaron trabajos de desinfección con desecho sanitario urbano, utilizando fotocatálisis heterogénea y sólo luz UV (fuente artificial y natural). Los

organismos monitorizados fueron las bacterias del grupo de las coliformes totales y *Faecal streptococci*. La irradiación con una lámpara UV de 800 W de potencia por un período de 3 horas en presencia de 0,25 g L^{-1} de TiO_2 (Degussa P-25) produjo una variación de 205.000 a 900 UFC/100 mL^{-1}, y en 1 hora hubo una reducción de dos órdenes de magnitud. Cuando se usó luz solar se encontró una eficiencia un poco menor, debido la menor fracción de UV en esa fuente. No se detectaron diferencias significativas en los sistemas irradiados con y sin fotocatalizador. Los resultados de inactivación de *Faecal streptococci* fueron similares a los encontrados en los ensayos con coliformes totales. Con luz artificial, con o sin catalizador, la mayor caída de concentración celular ocurría en los primeros 30-60 minutos. Con luz solar, la desinfección es muy lenta.

Se encuentran en marcha estudios de desactivación de distintos microorganismos, *Escherichia coli K12K, Pseudomonas aeruginosa, Salmonella typhimurium y Enterobacter cloacae* (existe poca o ninguna información previa sobre estas últimas tres), que han indicado buena eficiencia de la técnica. Los resultados se muestran en la Figura 5 [33].

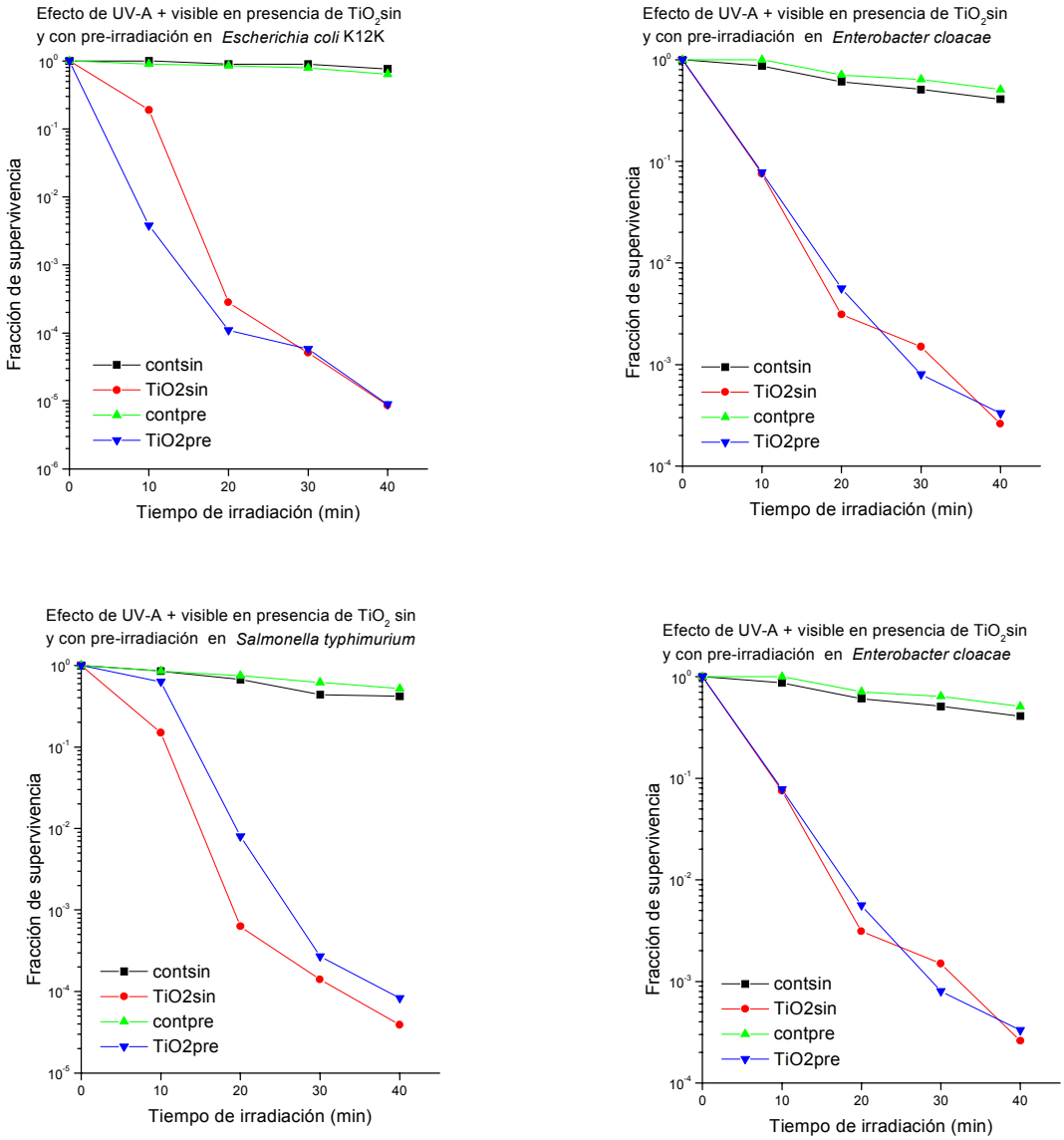

Figura 5. *Desinfección de aguas contaminadas con diversos microorganismos. Las curvas superiores muestran resultados de experimentos de control sin fotocatalizador. La pre-irradiación del catalizador no produce mejoras en la eficiencia de la desinfección.*

8. CONCLUSIONES

Los trabajos descritos en este capítulo muestran que las distintas técnicas de desinfección y esterilización de efluentes, tienen ventajas y desventajas. Los desinfectantes más frecuentemente usados, como O_3, Cl_2, ClO_2 y cloraminas pueden conducir a la formación de compuestos residuales nocivos, no tienen efecto residual, etc. La fotocatálisis heterogénea muestra una serie de ventajas, ya que evita la formación de compuestos halogenados, que pueden ser peligrosos (carcinogénicos o mutagénicos) o malolientes; por otra parte, no es una técnica cara, parece actuar sobre todos los tipos de bacterias, incluyendo Gram (+) y (-), y sobre otros microorganismos. El fotocatalizador es abundante y barato y su recuperación es fácil o puede ser inmovilizado sobre soportes adecuados. Es particularmente conveniente para instalaciones rurales y remotas (campamentos, instalaciones militares), y para la desinfección de aguas municipales. No requiere suministro de alto voltaje como el ozono y puede ser usado aun con luz solar. Sin embargo, puede observarse que la materia orgánica interfiere con el método. Para evitar tiempos de irradiación excesivamente largos, es entonces aconsejable usar la desinfección fotocatalítica como paso final de un tratamiento de más de una etapa.

BIBLIOGRAFÍA

[1]. J.R. Guimarães, y E.A.A. Nour, Tratando nossos esgotos: processos que imitam a natureza. Quimica Nova na Escola-Cadernos Temáticos, Edición especial-Fevereiro, 19-30. (2001).

[2]. BNDES – Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social: Modelagem de desestatização do setor de saneamento básico. Rio de Janeiro, Maio de 1998, IV volumes. Mimeo.

[3]. Galal-Gorchev. Desinfección del agua potable y subproductos de interés para la salud. En: La calidad del agua potable en America Latina: Ponderación de los riesgos microbiológicos contra los riesgos de subproductos de la desinfeccion química, G.F. Craun y R. Castro, eds., págs. 89-100. ILSI Pres: Washington, EUA, 1996.

[4]. C.N. Haas, Disinfection. In: AWWA. Water Quality and Treatment; A Handbook of Community Water Suplies. 4ª Edición [s.l.] USA: MacGraw Hill, Inc., 1990 Vol. 1, cap. 14, págs. 877-932.

[5]. W.Y. Oliveira, S. Gaglianone, Y.R. A. Yassude, P.S. Nogami, B.Y.B. Pereira, y J.A. Martins, Técnica de Abastecimiento y Tratamiento de Agua. 2ª Edición Brasil: CETESB, 1978 Vol. 1, Cap. 1, págs. 1–28.

[6]. O. Bier, Bacteriologia e Imunologia. 22ª Edição: Companhia Melhoramentos de São Paulo, Indústria e Papel, 1982, Cap. 8, págs. 118-139.

[7]. M. Pelczar, R. Reid y Y.C.S. Chan, Microbiologia. MacGraw-Hill del Brasil, 1980, Vol. 1, Cap. 21, págs. 457–469.

[8]. USEPA. Guidance Manual. Alternative Disinfectantes and Oxidants, Office of Water, EPA 815-R-99-014, Cap. 8, pag. 8-1 – 8-25, abril (1999).

[9]. J.R. Bolson. Light compendium-ultraviolet: principles and applications – USEPA – Newsletter, n. 66, p. 9-37, jul. (1999).

[10]. T. Matsunaga, R. Tomoda, T. Nakajima y H. Wake, *FEMS Microbiol. Lett.*, **29**, 211-214 (1985).

[11]. T. Matsunaga y M. Okochi, *Environ. Sci. Technol.,* **29**, 501-505 (1995).

[12]. Y. Kikuchi, K. Sunada, T. Iyoda, K. Hashimoto y A. Fujishima, *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, **106**, 51-56 (1997).

[13]. R. Armon, N. Laot y N. Narkis, *J. Adv. Oxid. Technol.*, **3**, 145-150 (1998).

[14]. N. Laot, N. Narkis, I. Neenan, D. Bilanovic y R. Armon, *J. Adv. Oxid. Technol.* **4**, 97-102 (1999).

[15]. T.K. Goswami, S.K. Hingorani, H. Greist, D.Y. Goswami y S.S. Block, *J. Adv. Oxid. Technol.*, **4**, 185-188 (1999).

[16]. G.C. White, "Handbook of chlorination and alternative disinfectants", cap. **12**, 1153-1202. 4ª Edición, Wiley-Interscience Publication, John Wiley &sons, Inc., 1999.

[17]. C.P.C. Dong y Z. Tang, *Waste Manegenent*, **13**, 361-377 (1993).

[18]. A. Fujishima, R.X. Cai, J. Otsuki, K. Hashimoto, K. Itoh, T. Yamashita y Y. Kubota, *Electrochim. Acta*, **38**, 153-157 (1993).

[19]. R. Cai, K. Hashimoto, K. Itoh, Y. Kubota y A. Fujishima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 1268-1273 (1991).

[20]. N. Huang, M. Xu, Ch. Yuan y R. Yu, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **108**, 229-233 (1997).

[21]. J.C. Sjogren y R.A. Sierka, *Appl. Environ. Microbiol.*, **60**, 344-347 (1994).

[22]. R. Dillert, U. Siemon y D. Bahnemann, *Chem. Eng. Technol.*, **21**, 356-358 (1998).
[23]. R. Dillert, U. Siemon y D. Bahnemann, *J. Adv. Oxid. Technol.*, **4**, 55-59 (1999).
[24]. T. Morioka, T. Saito y A K. Onode, *Caries Research*, **22**, 230-231 (1988).
[25]. T. Matsunaga, A.R. Tomode, T. Nakajima, N. Nakamura y T. Komine, *Applied and Environmental Microbiology*, **54**, 1330-1333, (1988).
[26]. S.T. Nagameoku, M. Kambara y K. Konishi, *Journal Dental Research*, **68**, 1696-1697 (1989).
[27]. J.C. Ireland, P. Klostermann, Y.W. Rice y R.M. Clark, *Applied and Environmental Microbiology*, **59**, 1668-1670 (1993).
[28]. C. Wei, W. Lin, Z. Zanai, N.Y. Williams, K. Zhu, A.P. Kruzic, R.L. Smith y K Rajeshawar, *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 934-938 (1994).
[29]. P. Zhang, R.J. Scrudato y R. Germano, *Chemosphere*, **28**, 607-611 (1994).
[30]. R. Watts, S. Kong, M.P. Orr, G.C. Miller y B.Y. Henry, *Water Research*, **29**, 95-100 (1995).
[31]. R. Dillert, U. Siemon y D. Bahnemann, *Chem. Eng. Technol.*, **21**, 356-358 (1998).
[32]. J.A.H. Melián, J.M.D. Rodrígues, V. Suárez, Y.T. Rendón, C.V. Campo, y J.P. Peña, *Chenosfere*, **40**, 323-327 (2000).
[33]. J. Ibáñez, Ca. Emilio, M.I. Litter y R. Pizarro, resultados no publicados.