

UNIVERSIDAD DE COSTA RICA
SISTEMA DE ESTUDIOS DE POSGRADO

EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DEL CEMENTO PORTLAND DOPADO
CON NANOPARTÍCULAS DE TiO_2 PARA LA DISMINUCIÓN DE
PSEUDOMONAS AERUGINOSA Y *ESCHERICHIA COLI* EN AGUA.

Trabajo final de investigación aplicada sometido a la consideración de la
Comisión del Programa de Estudios de Posgrado en Química para optar al
grado de Maestría Profesional en Química Industrial.

JÉSSICA MARÍA MASÍS BERMÚDEZ

Ciudad Universitaria Rodrigo Facio, Costa Rica

2022

Dedicatoria

Con mucho entusiasmo le dedico este proyecto a todas las personas que colaboraron para su realización, en especial a mi profesor tutor por brindarme la oportunidad de trabajar a su lado y por la confianza depositada en mí.

Agradecimientos

A Roman Koren por apoyarme en todo momento.

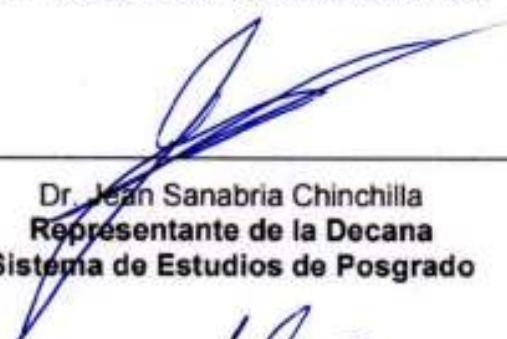
A Zaria y Zoe por compartir el tiempo de madre para la elaboración de este trabajo.

A Roberto Urcuyo, Paola Fuentes y Luz Chacón por la dirección y consejo para desarrollar el tema.


A Max Chavarría por la motivación y apoyo.

A todos los colaboradores del CELEQ, INISA y Escuela de Química.


"Este trabajo final de investigación aplicada fue aceptado por la Comisión del Programa de Estudios de Posgrado en Química de la Universidad de Costa Rica, como requisito parcial para optar al grado y título de Maestría Profesional en Química Industrial."



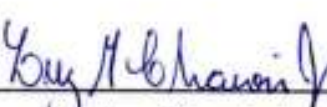
Dr. Jean Sanabria Chinchilla
**Representante de la Decana
Sistema de Estudios de Posgrado**




Dr. Roberto Urcuyo Solórzano
Profesor Guía



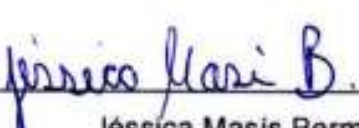
M.Sc. Paola Fuentes Schweizer
Lectora



Dra. Luz Chacón Jiménez
Lectora



Dr. Max Chavarria Vargas
**Director
Programa de Posgrado en Química**



Jéssica Masis Bermúdez
Sustentante

Tabla de contenido

Dedicatoria	ii
Agradecimientos.....	iii
Hoja de aprobación	iv
Tabla de contenido.....	v
Resumen	vii
Lista de tablas	viii
Lista de figuras.....	ix
Lista de abreviaturas	xi
1. Introducción.....	1
1.1. Aspectos fundamentales del TiO ₂	3
1.2. Aplicaciones fotocatalíticas del TiO ₂	6
1.3. Efecto biocida de la fotocatalisis con TiO ₂	9
1.4 Limitante de la fotocatalisis con TiO ₂	10
1.5 Cemento fotocatalítico como método de reducción de la contaminación ambiental.....	11
2. Objetivos	15
2.1. Objetivo General:	15
2.2. Objetivos Específicos:.....	15
3. Métodos experimentales	16
3.1. Materiales y equipos.	16
3.2. Obtención de la mezcla cemento - TiO ₂	17
3.3. Obtención de moldes con cemento fotocatalítico.	17
3.4. Diseño experimental y tratamiento estadístico de los resultados.....	18
3.5. Cuantificación de la fotodegradación del cemento fotocatalítico.....	20
3.6. Cuantificación del efecto biocida del cemento fotocatalítico.	20
4. Resultados y discusión	22
4.1. Moldes de cemento fotocatalítico.....	22
4.2. Fotodegradación de la materia orgánica utilizando cemento fotocatalítico.....	25
4.2.1. Degradación de la rodamina B.....	29
4.2.1.1. Comprobación de la normalidad de los datos.....	32
4.2.1.2. Análisis del diseño factorial 2 ³ utilizando (0 % y 2,5 %) en masa de TiO ₂	36
4.2.1.3. Análisis del diseño factorial 2 ³ utilizando (0 % y 5 %) en masa de TiO ₂	39
4.2.1.4. Análisis del diseño factorial 2 ³ utilizando (2,5 % y 5 %) en masa de TiO ₂	41
4.2.2. Degradación del azul de metileno.....	43
4.2.2.1. Comprobación de la normalidad de los datos.....	46
4.2.2.2. Análisis del diseño factorial 2 ³ utilizando (0 % y 2,5 %) en masa de TiO ₂	49
4.2.2.3. Análisis del diseño factorial 2 ³ utilizando (0 % y 5 %) en masa de TiO ₂	52

4.2.2.4. Análisis del diseño factorial 2^3 utilizando (2,5 % y 5 %) en masa de TiO_2	54
4.3. Capacidad biocida del cemento fotocatalítico.....	57
4.3.1. <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	57
4.3.2. <i>Escherichia coli</i>	58
Conclusiones y recomendaciones	61
Bibliografía	62

Resumen

El abastecimiento de agua potable no es equitativo para la población mundial y este problema empeora debido al crecimiento poblacional, a la contaminación, al calentamiento global y a un inadecuado tratamiento de potabilización.

Costa Rica tiene una red hídrica capaz de abastecer de agua potable a la mayoría de los habitantes, sin embargo, algunas regiones presentan problemas en el suministro de agua. Algunos de los principales inconvenientes son la presencia de contaminantes químicos y microorganismos, además que la cloración como método de tratamiento podría ser ineficiente si no se eliminan todos los potenciales agentes patógenos.

Existen varios procesos para la degradación de sustancias presentes en el agua. Entre éstos, la oxidación avanzada promete ser uno de los métodos más efectivos en el saneamiento. El tratamiento propuesto en este trabajo utiliza el óxido de titanio (IV) bajo radiación ultravioleta el cual produce mineralización de contaminantes y la formación de subproductos inocuos, de forma económica y amigable con el ambiente.

En este trabajo se utilizó el cemento Portland dopado con nanopartículas de TiO_2 para la elaboración de cemento fotocatalítico, el cual inactivó las bacterias: *Pseudomonas aeruginosa* y *Escherichia coli* a los 45 minutos de radiación con lámpara ultravioleta.

La geometría rectangular en los moldes del cemento fotocatalítico son los que proporcionaron mejores resultados.

Se cuantificó la fotodegradación de la rodamina B y del azul de metileno al medir los cambios en la absorbancia posterior al contacto con los moldes del cemento fotocatalítico a diferentes tiempos. La mayor degradación de la rodamina B se observó a los 60 minutos de exposición con cemento fotocatalítico compuesto con 5 % en masa de TiO_2 irradiado con lámpara UV. Los resultados obtenidos con el azul de metileno mostraron un comportamiento diferente debido a una posible interacción del cemento portland con el indicador.

Lista de tablas

Tabla 1. Matriz del diseño factorial completo de 2^3	18
Tabla 2. Información del factor del primer diseño factorial 2^3	19
Tabla 3. Información del factor del segundo diseño factorial 2^3	19
Tabla 4. Información del factor del tercer diseño factorial 2^3	19
Tabla 5. Resumen de cada diseño de experimento.....	19
Tabla 6. Análisis de varianza de las muestras tratadas con (0 % y 2,5 %) en masa de TiO_2	37
Tabla 7. Análisis de varianza de las muestras tratadas con (0 % y 5 %) en masa de TiO_2	39
Tabla 8. Análisis de varianza de las muestras tratadas con (2,5 % y 5 %) en masa de TiO_2	41
Tabla 9. Análisis de varianza de las muestras tratadas con (0 % y 2,5 %) en masa de TiO_2	50
Tabla 10. Análisis de varianza de las muestras tratadas con (0 % y 5 %) en masa de TiO_2	52
Tabla 11. Análisis de varianza de las muestras tratadas con (2,5 % y 5 %) en masa de TiO_2	54
Tabla 12. Compuestos orgánicos fotomineralizados con TiO_2	56
Tabla 13. Cuantificación de las unidades formadoras de colonias por mililitro de <i>P. aeruginosa</i> posterior al tratamiento con cemento fotocatalítico irradiado con lámpara UV.....	57
Tabla 14. Cuantificación de las unidades formadoras de colonias por mililitro de <i>P. aeruginosa</i> posterior a la radiación con lámpara UV.....	58
Tabla 15. Cuantificación de las unidades formadoras de colonias por mililitro de <i>E. coli</i> posterior al tratamiento con cemento fotocatalítico y radiación UV.....	59
Tabla 16. Cuantificación de las unidades formadoras de colonias que determina la capacidad biocida de la lámpara UV sobre <i>E. coli</i>	60

Lista de figuras

Figura 1. Diferencia en energía y ancho de banda en conductores, semiconductores y aislantes....	3
Figura 2. Estructuras cristalinas de la anatasa, rutilo y brokita.....	4
Figura 3. Comparación del mecanismo de producción de radicales OH• en anatasa y rutilo.....	5
Figura 4. Distribución de los temas que contienen TiO ₂ como objeto de estudio.....	6
Figura 5. Aplicaciones fotocatalíticas del TiO ₂	7
Figura 6. Esquema de la formación de los portadores de carga fotogenerados por absorción de luz UV.....	8
Figura 7. Mecanismo propuesto para la desinfección bacteriana por medio de fotocátalisis.....	10
Figura 8. Efecto fotocatalítico del óxido de titanio (IV) en pavimentos.....	12
Figura 9. Iglesia de Dives in Misericordia construida con cemento fotocatalítico en Roma.....	13
Figura 10. Equipo para mezclado y morterizado del cemento con TiO ₂	16
Figura 11. Muestras de cemento fotocatalítico creadas con Pegamix.....	22
Figura 12. Comparación del comportamiento en la hidratación inicial del Cemento Holcim hidráulico de uso general (a) y el Cemento Holcim Fuerte Max (b).....	23
Figura 13. Diseño inicial del experimento con cemento fotocatalítico.....	24
Figura 14. Imagen de diferentes geometrías de cemento fotocatalítico analizadas.....	25
Figura 15. Colorantes orgánicos más utilizados en ensayos de fotodegradación. (a) rodamina B, (b) azul de metileno y (c) anaranjado de metilo.....	26
Figura 16. Barridos de (a) rodamina B y (b) azul de metileno.....	27
Figura 17. Variación en la absorbancia de la rodamina B en función de la concentración de las muestras.....	28
Figura 18. Variación en la absorbancia del azul de metileno en función de la concentración de las muestras.....	29
Figura 19. Degradación de la absorbancia de la rodamina B en función del tiempo bajo radiación ultravioleta y a tres diferentes concentraciones de TiO ₂	30
Figura 20. Degradación de la absorbancia de la rodamina B en función del tiempo sin radiación ultravioleta utilizando tres concentraciones de TiO ₂	32
Figura 21. Prueba de normalidad del diseño de experimento que utiliza las concentraciones de (0 % y 2,5 %) en masa de TiO ₂	33
Figura 22. Prueba de normalidad del diseño de experimento que utiliza las concentraciones de (0 % y 5 %) en masa de TiO ₂	33
Figura 23. Prueba de normalidad del diseño de experimento que utiliza las concentraciones de (2,5 % y 5 %) en masa de TiO ₂	34
Figura 24. Prueba de normalidad utilizando los datos tratados con la transformada de Johnson del diseño de experimento que utiliza las concentraciones de (0 % y 2,5 %) en masa de TiO ₂	35

Figura 25. Prueba de normalidad utilizando los datos tratados con la transformada de Johnson del diseño de experimento que utiliza las concentraciones de (0 % y 5 %) en masa de TiO ₂	35
Figura 26. Prueba de normalidad utilizando los datos obtenidos con la transformada de Johnson. del diseño de experimento que utiliza las concentraciones de (2,5 % y 5 %) en masa de TiO ₂	36
Figura 27. Gráfica de interacción para el diseño factorial 2 ³ utilizando (0 % y 2,5 %) en masa de TiO ₂	38
Figura 28. Gráfica de interacción para el diseño factorial 2 ³ utilizando (0 % y 5 %) en masa de TiO ₂	40
Figura 29. Gráfica de interacción para el diseño factorial 2 ³ utilizando (2,5 % y 5 %) en masa de TiO ₂	42
Figura 30. Variación de la absorbancia del azul de metileno en función del tiempo con tratamiento completo.	44
Figura 31. Cemento con 0 % de TiO ₂ posterior a la exposición con azul de metileno a 60 minutos de radiación bajo lámpara UV.	45
Figura 32. Cemento con 2,5 % de TiO ₂ posterior a la exposición con azul de metileno a 60 minutos de radiación bajo lámpara UV.	45
Figura 33. Cemento con 5 % de TiO ₂ posterior a la exposición con azul de metileno a 60 minutos de radiación bajo lámpara UV.	45
Figura 34. Variación de la absorbancia del azul de metileno en función del tiempo, experimento sin radiación de la lámpara UV.	46
Figura 35. Prueba de normalidad del diseño de experimento que utiliza las concentraciones de (0 % y 2,5 %) en masa de TiO ₂	47
Figura 36. Prueba de normalidad del diseño de experimento que utiliza las concentraciones de (0 % y 5 %) en masa de TiO ₂	47
Figura 37. Prueba de normalidad del diseño de experimento que utiliza las concentraciones de (2,5 % y 5 %) en masa de TiO ₂	48
Figura 38. Prueba de normalidad utilizando los datos obtenidos con la transformada de Johnson. del diseño de experimento que utiliza las concentraciones de (0 % y 5 %) en masa de TiO ₂	49
Figura 39. Gráfica de interacción para el diseño factorial 2 ³ utilizando (0 % y 2,5 %) en masa de TiO ₂	51
Figura 40. Gráfica de interacción para el diseño factorial 2 ³ utilizando (0 % y 5 %) en masa de TiO ₂	53
Figura 41. Gráfica de interacción para el diseño factorial 2 ³ utilizando (2,5 % y 5 %) en masa de TiO ₂	55

Lista de abreviaturas

AyA	Instituto Costarricense de Acueductos y Alcantarillados
CELEQ	Centro de Electroquímica y Energía Química
CTS	Caldo tripticasa soya
DO	Densidad óptica
<i>E. coli</i>	<i>Escherichia coli</i>
eV	Electronvoltio
INISA	Instituto de Investigaciones en Salud
MB	Azul de metileno (MB por sus siglas en inglés “methylene blue”)
NO _x	Óxidos de nitrógeno
No.	Número
OMS	Organización Mundial de la Salud
<i>P. aeruginosa</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
RhB	Rodamina B (RhB por sus siglas en inglés “rhodamine B”)
TTC	Cloruro de 2,3,5-trifenil-tetrazolio (TTC por sus siglas en inglés “2,3,5 -Triphenyl Tetrazolium Chloride”).
UFC	Unidades formadoras de colonias
UV	Ultravioleta



UNIVERSIDAD DE
COSTA RICA

SEP Sistema de
Estudios de Posgrado

Autorización para digitalización y comunicación pública de Trabajos Finales de Graduación del Sistema de Estudios de Posgrado en el Repositorio Institucional de la Universidad de Costa Rica.

Yo, Jéssica María Masis Bermúdez con cédula de identidad I-1284-0392, en mi condición de autor del TFG titulado Evaluación de la capacidad del cemento Portland dopado con nanopartículas de TiO₂ para la disminución de *Pseudomonas aeruginosa* y *Escherichia coli* en agua.

Autorizo a la Universidad de Costa Rica para digitalizar y hacer divulgación pública de forma gratuita de dicho TFG a través del Repositorio Institucional u otro medio electrónico, para ser puesto a disposición del público según lo que establezca el Sistema de Estudios de Posgrado. SI NO *

*En caso de la negativa favor indicar el tiempo de restricción: _____ año (s).

Este Trabajo Final de Graduación será publicado en formato PDF, o en el formato que en el momento se establezca, de tal forma que el acceso al mismo sea libre, con el fin de permitir la consulta e impresión, pero no su modificación.

Manifiesto que mi Trabajo Final de Graduación fue debidamente subido al sistema digital Kerwá y su contenido corresponde al documento original que sirvió para la obtención de mi título, y que su información no infringe ni violenta ningún derecho a terceros. El TFG además cuenta con el visto bueno de mi Director (a) de Tesis o Tutor (a) y cumplió con lo establecido en la revisión del Formato por parte del Sistema de Estudios de Posgrado.

Jéssica Masis B.

FIRMA ESTUDIANTE

Nota: El presente documento constituye una declaración jurada, cuyos alcances aseguran a la Universidad, que su contenido sea tomado como cierto. Su importancia radica en que permite abreviar procedimientos administrativos, y al mismo tiempo genera una responsabilidad legal para que quien declare contrario a la verdad de lo que manifiesta, puede como consecuencia, enfrentar un proceso penal por delito de perjurio, tipificado en el artículo 318 de nuestro Código Penal. Lo anterior implica que el estudiante se vea forzado a realizar su mayor esfuerzo para que no sólo incluya información veraz en la Licencia de Publicación, sino que también realice diligentemente la gestión de subir el documento correcto en la plataforma digital Kerwá.

1. Introducción

Costa Rica es un país con alta cobertura en el servicio de agua potable, sistemas de saneamiento¹ y de bajo estrés hídrico.² Según el Instituto Costarricense de Acueductos y Alcantarillados (AyA),³ en el 2020 el 93,5 % de la población de Costa Rica recibió agua potable. No obstante, la realidad para el resto del mundo es diferente. De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (OMS),⁴ 844 millones de personas carecen de suministro de agua potable; de estos, 200 millones de personas se abastecen con agua potable contaminada por heces. Cabe apuntar que alrededor de mil niños mueren al día a causa de diarreas relacionadas con agua contaminada, saneamiento deficiente o malas prácticas de higiene.⁵

Por los problemas anteriormente mencionados y debido a la importancia del agua para todo ser vivo, el 28 de julio de 2010, la Asamblea General de la Organización de las Naciones Unidas reconoció como derecho humano tanto el abastecimiento como el saneamiento de agua.⁶

Debido a que la demanda hídrica a nivel mundial se encuentra en continuo crecimiento⁷ es indispensable buscar formas de garantizar el suministro de agua potable para todo ser humano. El cambio climático, el crecimiento constante de la población, la contaminación de efluentes de agua, la falta de acceso a cuerpos de abastecimiento de agua potable, o la contaminación industrial, son algunos de los problemas a los que nos enfrentamos actualmente. De acuerdo con la OMS, para el 2025 la mitad de la población mundial vivirá en zonas con escasez de agua. Esto supone un reto y una oportunidad para desarrollar tecnologías para el tratamiento de agua que sean de bajo costo, de fácil acceso y amigables con el ambiente.

Los tipos de tratamientos para potabilizar el agua son:⁸⁻¹⁰ físicos, químicos y biológicos.

Dentro de los tratamientos físicos se encuentran las siguientes técnicas:

- Filtración.
- Adsorción.
- Aireación.
- Floculación.
- Clarificación.

- Sedimentación.

Los tratamientos químicos más utilizados son:

- Coagulación.
- Desinfección.
- Oxidación.
- Ablandamiento.

Los tratamientos biológicos más recurrentes son:

- Digestión anaerobia.
- Digestión aerobia.

Con respecto a los tratamientos químicos para la potabilización del agua a continuación se detallan el estado del arte de las técnicas utilizadas:

Cloración: Este proceso químico se realiza en dos etapas. En la de desinfección primaria se eliminan los patógenos existentes y en la de desinfección secundaria se evita el crecimiento de nuevos microorganismos.¹⁰ La principal desventaja de la cloración son los subproductos de la desinfección,¹¹ que se forman cuando el cloro reacciona con la materia orgánica. Estos subproductos pueden ser dañinos para la salud ya que pueden provocar mutaciones, cánceres, disfunción hormonal, entre otros padecimientos.¹² Entre los subproductos por desinfección con cloro se encuentran: trihalometanos, ácidos haloacéticos y haloacetoneitrilos.⁷ En matrices que poseen gran cantidad de materia orgánica, si no se realiza un tratamiento previo para reducirla, el cloro podría consumirse en ésta y no en los microorganismos.

Ozonificación: En esta técnica el período de contacto es menor que el que se requiere para la desinfección con cloro. El ozono es considerado un gas tóxico e inestable y además posee baja solubilidad en agua por lo que se debe obtener *in situ* y se debe maximizar la eficiencia de su uso. Por lo general requiere de una desinfección secundaria. Otra de las desventajas de la ozonificación es su alto costo.^{8,13}

Calentamiento: Se suele hervir el agua para eliminar microorganismos nocivos como bacterias y parásitos,^{14,15} sin embargo, este procedimiento no es económico cuando se requiere para el tratamientos a gran escala.

Científicos de todo el mundo han desarrollado diferentes métodos que ayuden a disminuir el impacto de contaminantes en cuerpos de agua,^{9,16,17} como sustitutos de los métodos tradicionales. La desinfección que utiliza energía solar es uno de los métodos más llamativos por su bajo costo, alta eficiencia y por ser amigable con el ambiente.^{18,19}

Uno de los métodos más promisorios en esta dirección es la remoción de contaminantes en agua a través de la fotocatalisis con TiO_2 .^{11,20}

1.1. Aspectos fundamentales del TiO_2

El óxido de titanio (IV) es uno de los semiconductores más utilizados para la fotocatalisis.²¹ Posee una banda de valencia y una banda de conducción separadas, lo que se le conoce como banda prohibida (ver **Figura 1**).

El ancho de banda prohibida del TiO_2 es de 3,2 eV y su aplicación se ve restringida a la región ultravioleta.²²



Figura 1. Diferencia en energía y ancho de banda en conductores, semiconductores y aislantes.

El TiO_2 existe en la naturaleza en tres formas distintas: rutilo, anatasa y brokita.²³

Tanto la anatasa como el rutilo tienen geometría tetragonal mientras que la brokita tiene geometría ortorrómbica (ver **Figura 2**). El ancho de la banda prohibida de la anatasa es de 3,23 eV, del rutilo 3,02 eV^{21,24} y de 3,2 eV para la brokita.²⁵ La

anatasa tiene un índice de refracción de 2,55 y el rutilo de 2,76. Estos valores son los que le confieren la propiedad de dispersar la luz y por esto son buenos agentes reflectantes, lo cual le otorga opacidad y los convierten en excelentes pigmentos.²⁶

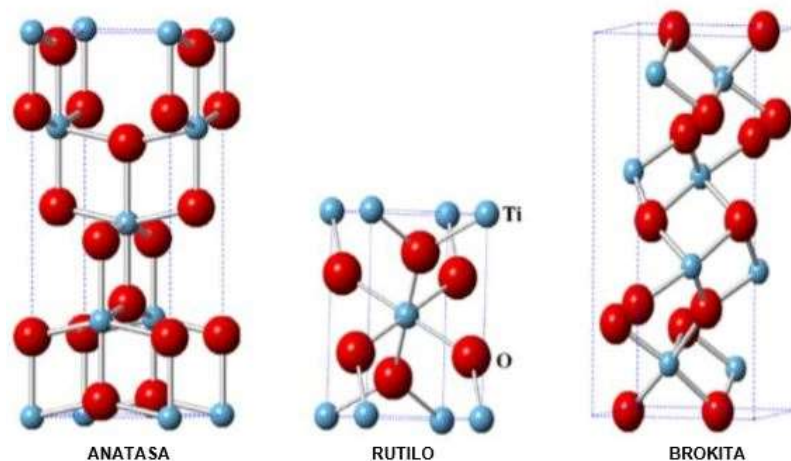


Figura 2. Estructuras cristalinas de la anatasa, rutilo y brokita.

Figura modificada de referencia 27.

El estudio de Ochoa y colaboradores expone que la anatasa es la forma del TiO_2 que posee mayor capacidad fotocatalítica,²⁷ lo cual se explica con la mayor movilidad de los pares electrón / hueco y porque produce mayor cantidad de radicales hidroxilo en comparación con el rutilo (ver **Figura 3**).²⁸ El TiO_2 industrial más utilizado es el Degussa P25 el cual contiene una mezcla de 80 % anatasa y 20 % rutilo.^{7,10,29-32}

En esta mezcla se observa mayor capacidad fotocatalítica, ya que el rutilo funciona como extractor de electrones y evita la recombinación. En el rutilo los iones hidroxilo se adsorben por lo que no se encuentran suficientemente disponibles para la formación de radicales, lo cual produce que la reacción sea más lenta.

En la mezcla anatasa - rutilo, el electrón de rutilo se transfiere a un sitio de menor energía en la estructura de bandas de la anatasa y esto inhibe la recombinación, favoreciendo que los hidroxilo anclados en la anatasa se desorban más fácilmente dando como resultado la generación de radicales a mayor velocidad.³³

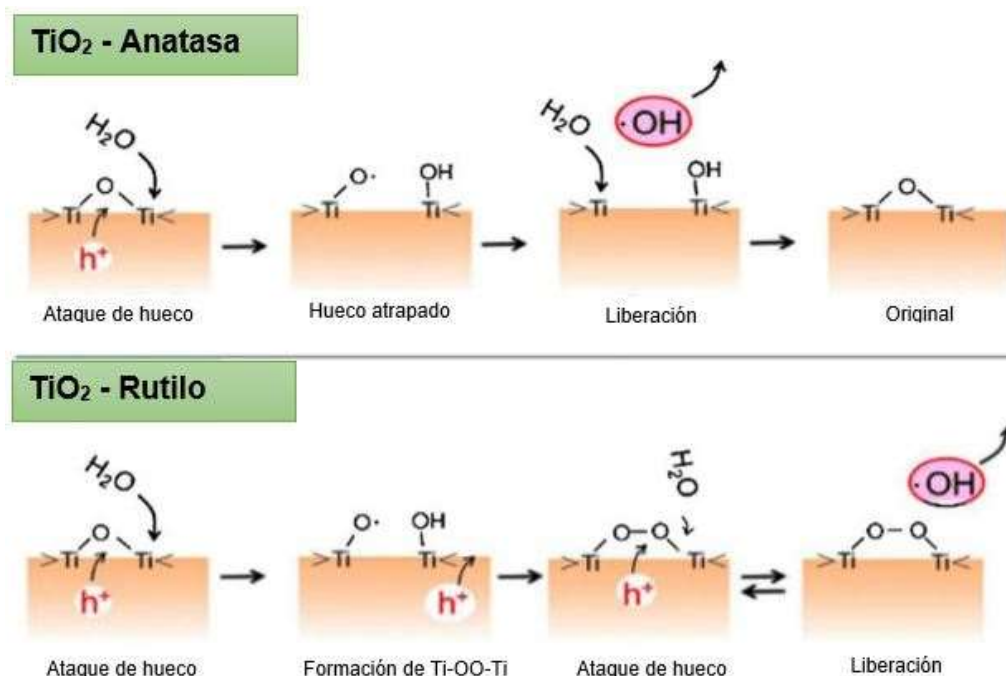


Figura 3. Comparación del mecanismo de producción de radicales OH• en anatasa y rutilo.

Figura modificada de la referencia 29.

Debido a su abundancia,¹⁷ estabilidad química,³⁴ bajo costo,²¹ fácil obtención,²³ baja toxicidad,³⁵ eficiencia, alto potencial redox³⁴ y capacidad de autolimpieza,^{34–36} el TiO₂ ha sido ampliamente estudiado. En 1977 se realizó la primera publicación de la reducción de cianuro en disolución acuosa con TiO₂,³⁷ posteriormente en 1985 se publicó el primer experimento utilizando fotocatalisis heterogénea con este material para la inhibición celular de *Escherichia coli*, *Lactobacillus acidophilus* y *Saccharomyces cerevisiae*.³⁸ Estas publicaciones son consideradas como las que inspiraron esta área de estudio. En el 2021 se ha registrado en *Web of Science* 14 657 publicaciones sobre el óxido de titanio (IV).³⁹ Los campos en los cuales se ha considerado al TiO₂ como objeto de estudio son diversos, la cantidad de publicaciones en las diez principales áreas se puede observar en la **Figura 4**.

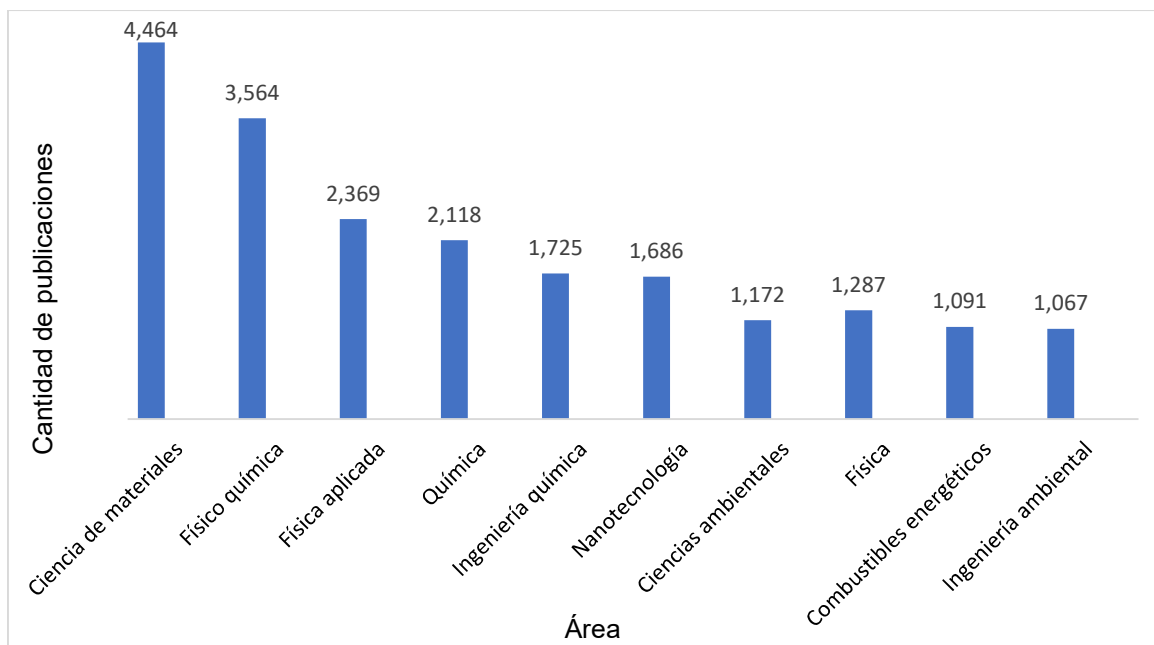


Figura 4. Distribución de los temas que contienen TiO_2 como objeto de estudio.
Datos tomados de referencia 39.

1.2. Aplicaciones fotocatalíticas del TiO_2

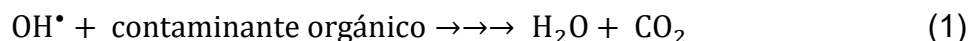
La fotocatalisis es la aceleración de una reacción fotoquímica que transforma la energía solar en energía química en la superficie de un catalizador. La fotocatalisis heterogénea es una técnica que se utiliza para disminuir la contaminación que proviene de la materia orgánica,^{22,40} inorgánica,⁴¹ desechos industriales, o emisión de la flota vehicular entre otros.⁴² Esta tecnología ha sido estudiada para diferentes aplicaciones (ver **Figura 5**) y ha demostrado su utilidad a bajo costo sobre todo con nanopartículas de TiO_2 .²²



Figura 5. Aplicaciones fotocatalíticas del TiO₂.

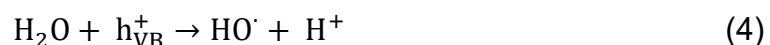
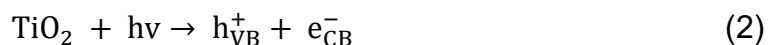
Figura modificada de referencia 34.

La efectividad del óxido de titanio (IV) ha sido demostrada en la degradación de compuestos orgánicos como: alcanos y alquenos clorados, aromáticos, aldehídos, ácidos orgánicos y aminas,^{43,44} dando como resultado la mineralización total de dichas sustancias, CO₂ y H₂O, según se muestra en la reacción 1.^{21,25} Se obtuvo un resultado prometedor también en el tratamiento de compuestos inorgánicos como iones de metales de transición, cianuro y nitritos.⁴⁵



La actividad fotocatalítica^{17,46} ocurre cuando se crea un excitón en las nanopartículas del semiconductor al ser irradiadas con luz a una longitud de onda igual o mayor a su banda prohibida.²¹ Los electrones del TiO₂ se excitan con luz

ultravioleta a 385 nm, esta longitud de onda posee un fotón con mayor energía que la energía de la banda prohibida,^{34,47} lo cual promueve un electrón de la capa de valencia a la banda de conducción dejando un par electrón / hueco, e^-_{CB} / h^+_{VB} , la carga migra a la superficie en donde reacciona con las impurezas y se da una transferencia de electrones^{21,48} (reacciones 2 – 5). Al par electrón / hueco se le conoce como portadores de carga fotogenerados o excitón.



Los electrones de la banda de conducción son buenos agentes reductores y los huecos de la banda de valencia son agentes oxidantes fuertes, el potencial de oxidación es de aproximadamente +2,85 V.¹⁴ Un esquema que ilustra el proceso fotocatalítico se muestra en la **Figura 6**.

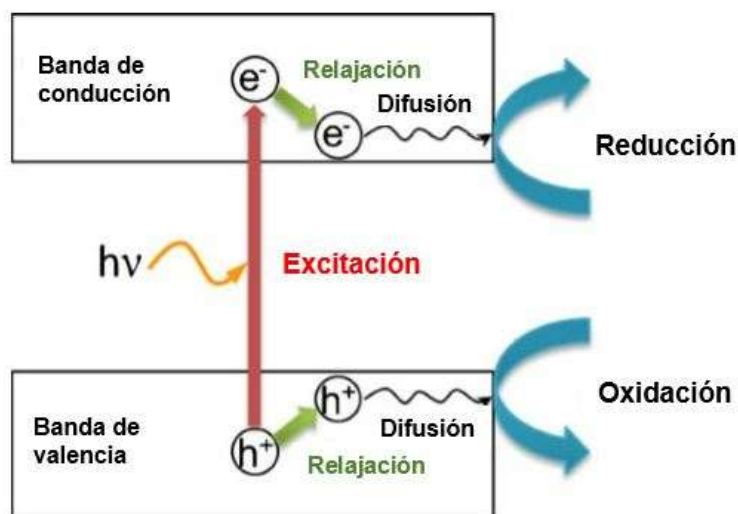


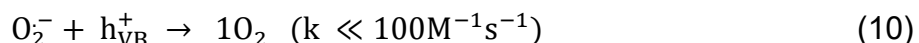
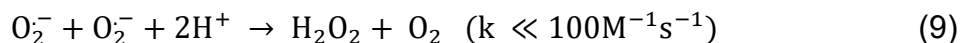
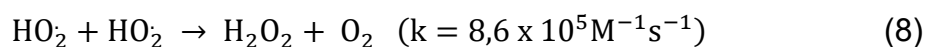
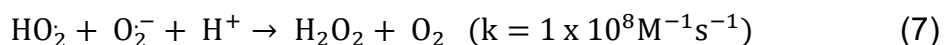
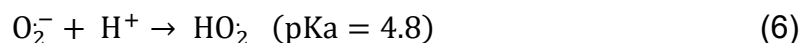
Figura 6. Esquema de la formación de los portadores de carga fotogenerados por absorción de luz UV.

Figura modificada de referencia 34.

Los huecos de la capa de valencia reaccionan con el agua del medio y producen radicales OH^\cdot (reacción 4). Los electrones de la banda de conducción

reducen al oxígeno molecular del aire y producen radicales aniónicos de superóxido, $O_2^{\cdot-}$ (reacción 5), los cuales se desprotonan y producen H_2O_2 o 1O_2 (reacciones 6-10).⁴⁹ La literatura indica que la reacción 4 es el paso limitante de la reacción en la degradación de los contaminantes orgánicos por fotocatalisis.⁵⁰

En presencia de altas concentraciones de oxígeno disuelto, se puede dar una recombinación de los portadores de carga lo que ocasiona una disminución en la concentración de las especies reactivas de oxígeno.⁴⁶ Los radicales y los huecos fotogenerados son los responsables de oxidar la materia orgánica (reacción 1), a esta reacción se le conoce como mineralización o fotomineralización de la materia orgánica.⁵¹ Aunque la fotocatalisis se usa como herramienta para la descontaminación ambiental, se ocasionaría un problema mayor si la mineralización no se realiza de manera completa y los subproductos posean mayor toxicidad que el compuesto que le dio origen.²¹



Las especies reactivas de oxígeno como OH^{\cdot} , $O_2^{\cdot-}$, 1O_2 y H_2O_2 son especies muy oxidativas, capaces de oxidar proteínas, lípidos y ácidos nucleicos.^{23,52} Estas especies absorben impurezas de la superficie ya sea compuestos orgánicos, inorgánicos⁵³ o especies biológicas y las degradan.^{16,17,54}

Según Weiwei He y colaboradores,⁵⁵ las especies reactivas del oxígeno son muy inestables y de corta duración.

1.3. Efecto biocida de la fotocatalisis con TiO_2

Se encontró que el efecto biocida para *E. coli* utilizando Degussa P25 no varía si el pH se mantiene entre 4,0 y 9,0.^{9,11} A pH inferior a 6,0 las partículas de anatasa tienen cargas levemente positivas y a pH mayor de 9,0 sucede lo contrario, las partículas se cargan negativamente. El ámbito óptimo de trabajo para destruir la

bacteria *E. coli* es a pH entre 4,3 y 7,0,¹¹ a pH diferente de este ámbito, se crea repulsión entre las partículas de TiO_2 y de *E. coli*.

Durante el contacto del catalizador con los organismos se produce la lisis celular⁵⁶ que induce a la fuga de los componentes internos de la célula lo que culmina con la apoptosis (ver

Figura 7).^{7,10,15,23,57,58}

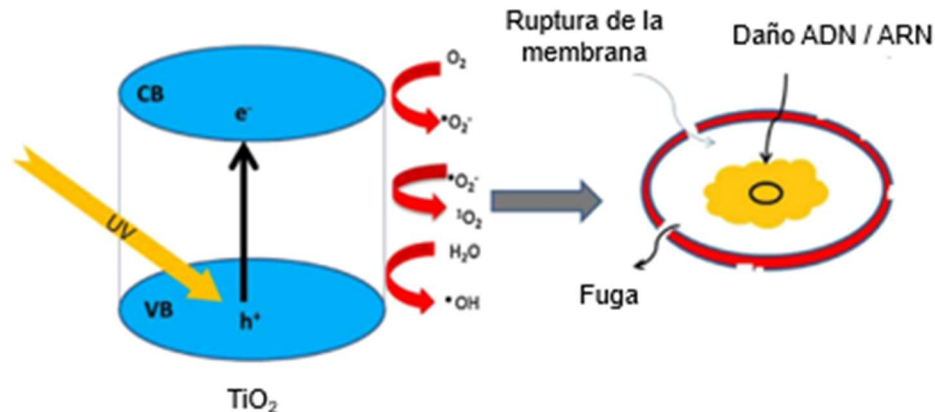


Figura 7. Mecanismo propuesto para la desinfección bacteriana por medio de fotocatalisis.

Figura modificada de referencia 57.

Al utilizar las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 , se redujo los tiempos de exposición con respecto a las metodologías que eliminaban bacterias en cuerpos de agua con la exposición a la luz solar únicamente.¹⁸

1.4 Limitante de la fotocatalisis con TiO_2

El principal inconveniente de la fotocatalisis con TiO_2 es la recombinación de los portadores de carga producidos por la irradiación,^{13,22,25,40} se estima que alrededor del 90% se recombina.⁵⁹ La recombinación disminuye la eficiencia del “quantum”⁴⁶ y ocurre en nanosegundos²¹ y se da porque el electrón se mezcla nuevamente con el hueco.

Una manera de disminuir la recombinación es agregando un ion metálico, esto ocurre porque los iones extraen electrones de la superficie del semiconductor, lo cual aumenta la formación de radicales hidroxilo.¹³

1.5 Cemento fotocatalítico como método de reducción de la contaminación ambiental.

El cemento es el material más utilizado en la construcción⁶⁰ por sus propiedades mecánicas y su resistencia al ambiente. Debido a estas propiedades y su extensivo uso en construcción, es que se muestra como un candidato excepcional para la utilización como sustrato y así fijar las nanopartículas de óxido de titanio (IV) y contribuir con la descontaminación tanto del aire como del agua.

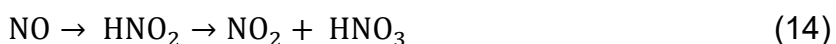
Comúnmente los morteros de cemento presentan trazas de TiO₂ como impureza. En la actualidad se agrega intencionalmente para hacer uso de sus propiedades fotocatalíticas⁶¹ ya que el TiO₂ es poco selectivo y elimina los contaminantes orgánicos a gran velocidad.⁶²

Desde finales de la década de 1980 se ha estudiado la aplicación de la fotocatálisis del TiO₂ en la industria de la construcción.⁶³

Según Jiménez- Relinque y colaboradores,⁴⁷ la mezcla de cemento con nanopartículas de TiO₂ es una solución amigable con el medio y es una de las técnicas más promisorias para la descontaminación ambiental,^{45,64} también hay evidencia de su eficiencia en la purificación de aire.^{40,65}

Entre las ventajas de la mezcla mencionada están: el aumento en la durabilidad de los materiales cementicios,⁶⁵ estructura porosa del cemento,⁶⁶ unión fuerte, compatibilidad del cemento con el TiO₂ debido al pH alcalino, versatilidad de los materiales⁶² entre otros. La principal limitante de este sistema para la fotocatálisis es la absorción de la luz.

Se ha demostrado que el cemento fotocatalítico elimina el *smog* del aire al transformar los óxidos de nitrógeno (NO_x) en especies menos tóxicas, ⁶⁷⁻⁶⁹ como se observa en las reacciones 12 - 14.^{67,70}



Trabajos pioneros como el realizado en la fachada del edificio del “Grupo Bilbu” en Bilbao, mostraron que un metro cuadrado de cemento fotocatalítico expuesto al

sol, descontamina cerca de 270,91 mg de NOx por hora.⁷¹ Otros estudios se han enfocado en los problemas que causa la contaminación de los vehículos a la salud y como medio de remediación han producido pavimentos ecoamigables dopados con TiO₂.

En estos pavimentos se descomponen los gases emitidos por la flota vehicular en presencia de la luz solar (ver **Figura 8**).^{41,72}

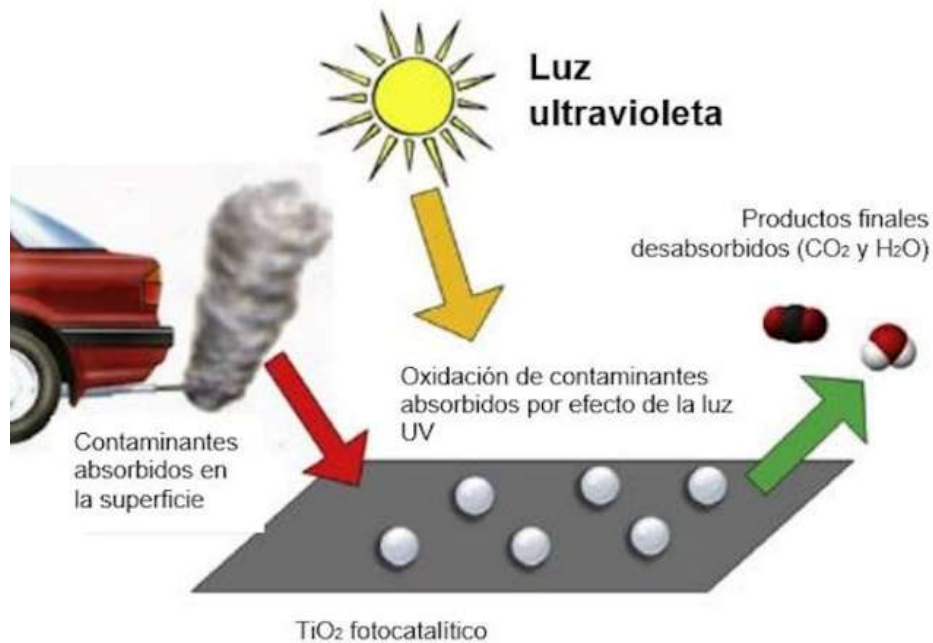


Figura 8. Efecto fotocatalítico del óxido de titanio (IV) en pavimentos.

Figura modificada de la referencia 41.

En Europa y Asia se han utilizado las propiedades de autolimpieza del TiO₂ para utilizarlo en edificaciones⁷³ (ver **Figura 9**). Como hay mayor reflexión de la luz solar, el interior se mantiene fresco⁴¹ y se disminuye el uso de aire acondicionado para controlar la temperatura interna.



Figura 9. Iglesia de Dives in Misericordia construida con cemento fotocatalítico en Roma.

Imagen tomada de la referencia 72.

Anteriormente para el tratamiento de aguas se utilizaba el óxido de titanio (IV) en polvo disperso en agua bajo la luz de una lámpara de mercurio, sin embargo, este procedimiento presentaba algunos inconvenientes como lo es la recuperación de las partículas del TiO_2 de la disolución acuosa, además que las partículas de la suspensión interferían en la incidencia de la luz¹⁸ y el alto costo de la lámpara de mercurio.⁵⁸ Es por esto que la sociedad científica se ha abocado a buscar un sustrato que no interfiera en las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 .

Cuando se incorpora Degussa P25 al cemento Portland se observa mayor efectividad fotocatalítica en comparación con otros nanomateriales de TiO_2 .⁶² Este hallazgo se puede justificar porque se da una menor recombinación.³³ La incorporación de nanopartículas de TiO_2 al cemento favorece la hidratación⁷⁴ del mismo, esto porque aumenta el número de sitios de nucleación. La mayor influencia se encontró entre los 3 y 14 días de curado.⁷⁵

Otra de las ventajas de utilizar TiO_2 en las mezclas con cemento es que, bajo luz ultravioleta, el TiO_2 se vuelve super hidrofílico por lo cual el ángulo de contacto del agua disminuye y se crea una película de agua en la superficie que crea una barrera con la suciedad externa.^{63,76}

El procedimiento descrito en este proyecto es de bajo costo y amigable con el ambiente, promete ser una técnica adecuada para el saneamiento del agua debido a que posee alta eficiencia en la inactivación de bacterias a partir de los 45 minutos de exposición y favorece la disminución de la carga orgánica, lo cual reduce la utilización de sustancias para el saneamiento que pudieran resultar nocivas.

2. Objetivos

2.1. Objetivo General:

Determinar la efectividad biocida hacia *P. aeruginosa* y *E. coli* del cemento Portland dopado con nanopartículas de TiO₂ en muestras de agua.

2.2. Objetivos Específicos:

1. Crear moldes con diferentes geometrías para las mezclas de cemento Portland y TiO₂.
2. Reproducir los moldes del objetivo uno utilizando dos diferentes concentraciones de TiO₂ para crear mezclas con el cemento Portland.
3. Determinar la concentración y el tiempo que presenta mayor eficiencia fotocatalítica en la transformación de la rodamina B y azul de metileno a partir de un diseño de experimentos.
4. Cuantificar la capacidad biocida sobre *P. aeruginosa* y *E. coli*, después del tratamiento a tres tiempos de reacción con cemento fotocatalítico irradiado con una lámpara ultravioleta.

3. Métodos experimentales

3.1. Materiales y equipos.

Se diseñó un equipo junto con el grupo de trabajo y el mismo fue confeccionado en el CELEQ por el señor Pablo Izaguirre para realizar la mezcla de cemento - TiO_2 y para su posterior mortarización (ver **Figura 10**).

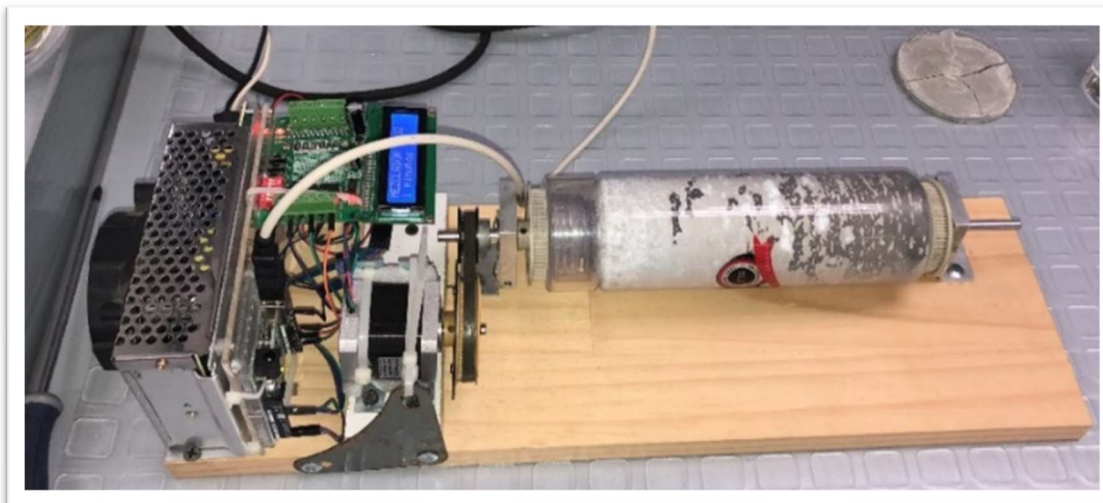


Figura 10. Equipo para mezclado y mortarizado del cemento con TiO_2 .

Se realizaron pruebas en diferentes tipos de cemento:

1. Pegamix (marca Intaco, Lote No. 6191022)
2. Cemento de uso general (marca Holcim Hidráulico, Lote No. 7441086 600006)
3. Cemento de fraguado rápido (cemento Holcim Fuerte Max, Lote No. 7441086 600013),
4. Cemento hidráulico de uso general Cemex Colorado MAQ 1, 020751, fecha de empacado: 04/02/2021.

Se utilizó óxido de titanio (IV) (marca Sigma Aldrich, 99.5 % de pureza, lote # MKCL7773).

La variación en la absorbancia de la rodamina B (marca Merck, lote ZC260899 546) y del azul de metileno (marca Merck) después de ser expuesto al cemento fotocatalítico se cuantificó en un espectrofotómetro UV- visible e infrarrojo (marca Thermo Fisher Scientific, modelo Evolution 600).

Para determinar la densidad óptica de las suspensiones bacterianas se utilizó un biofotómetro (marca Eppendorf modelo 22331 Hamburg).

Se utilizaron las cepas bacterianas *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 14502-1C) y *Escherichia coli* (ATCC 25922- 9A) provistas por la M.Sc. Luz Chacón y los ensayos se realizaron en los laboratorios del INISA.

El medio de cultivo utilizado fue el agar estándar (Standard Plate Count Agar, para uso de laboratorio, marca Oxoid, Lote CM0463).

Posterior al tratamiento expuesto en este trabajo, las diluciones seriadas de cada bacteria se realizaron en tubos con 9 mL de agua peptonada provista por el personal del INISA:

Para teñir las unidades formadoras de colonias (UFC) se utilizó TTC (2,3,5 - Triphenyl Tetrazolium Chloride, marca Sigma Chemical, Lote No. T-8877).

Las bacterias se colocaron en una incubadora a 35 °C (marca Barnstead International, modelo No. 310) por 24 horas.

Para irradiar las muestras se utilizó una lámpara ultravioleta a una longitud de onda de 350 nm (marca Rayonet Phoyochemical Chamber Reactor, modelo RPR-200).

3.2. Obtención de la mezcla cemento - TiO₂.

Se siguió el procedimiento descrito por Janus y colaboradores¹⁵ al cual se le modificó la cantidad del reactivo Degussa P25. En este experimento, se utilizó 2,5 % en masa de Degussa P25 y 5 % en masa de Degussa P25. Las mezclas se morterizaron por 30 min mediante un equipo confeccionado por el grupo de trabajo para dicho fin.

Transcurrido este tiempo, se le agregó agua en una relación agua / cemento de 0,43 siguiendo la misma relación agua / cemento del experimento de Janus y colaboradores.¹⁵

3.3. Obtención de moldes con cemento fotocatalítico.

Una vez realizada la mezcla de cemento - TiO₂ y la hidratación, se procede a colocarla en los moldes escogidos para cada ensayo. Posteriormente los moldes se

colocaron a temperatura ambiente por un lapso de 28 días.⁷⁷ Durante este periodo se realizó la hidratación de la superficie para un adecuado curado.

3.4. Diseño experimental y tratamiento estadístico de los resultados.

Para conocer la interacción de los efectos principales sobre la degradación de la absorbancia de la rodamina B y el azul de metileno, se realizó un diseño de experimento comparativo de 3 factores a dos niveles, cada experimento se realizó por triplicado. La matriz del diseño se presenta en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Matriz del diseño factorial completo de 2³.

Orden	Lámpara	Concentración	Tiempo
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

Donde:

En la columna de la “lámpara” el signo (-) representa la ausencia de la radiación de la lámpara UV y el signo (+) significa presencia de la radiación de la lámpara UV.

En la columna del “tiempo” el signo (-) representa la menor cantidad de tiempo que corresponde a 15 minutos y el signo de (+) corresponde a la mayor cantidad de tiempo que corresponde a 60 minutos.

En la columna de la “concentración” el signo (-) representa la menor concentración en masa de TiO₂ y el signo de (+) representa la mayor concentración en masa de TiO₂.

En total se realizó el estudio a tres concentraciones en masa de TiO₂ y por tanto se estudió tres diseños experimentales independientes que se describen a continuación:

1. De 0 % en masa de TiO_2 y 2,5 % en masa de TiO_2 , la información del factor se muestra en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Información del factor del primer diseño factorial 2^3 .

Factor	Niveles	Valores
Lámpara	2	No, Si
Tiempo en minutos	2	15, 60
Concentración en masa de TiO_2	2	0 %, 2,5 %

2. De 0 % en masa de TiO_2 y 5 % en masa de TiO_2 , la información del factor se muestra en la **Tabla 3**.

Tabla 3. Información del factor del segundo diseño factorial 2^3 .

Factor	Niveles	Valores
Lámpara	2	No, Si
Tiempo en minutos	2	15, 60
Concentración en masa de TiO_2	2	0 %, 5 %

3. De 2,5 % en masa de TiO_2 y 5 % en masa de TiO_2 , la información del factor se muestra en la **Tabla 4**.

Tabla 4. Información del factor del tercer diseño factorial 2^3 .

Factor	Niveles	Valores
Lámpara	2	No, Si
Tiempo en minutos	2	15, 60
Concentración en masa de TiO_2	2	2,5 %, 5 %

El análisis de los resultados se realizó mediante el software estadístico Minitab[®], el resumen de los tres diseños se muestra en la **Tabla 5**.

Tabla 5. Resumen de cada diseño de experimento.

Factores:	3	Réplicas:	3
Corridas base:	8	Total de corridas:	24
Número de niveles:	2, 2, 2		

3.5. Cuantificación de la fotodegradación del cemento fotocatalítico.

Para determinar la fotodegradación, se utilizó disoluciones de rodamina B y azul de metileno en un rango de concentración de (0,2 – 3,0) mg/L, la disminución de la absorbancia se monitoreó utilizando un espectrofotómetro UV- visible a una longitud de onda de 554 nm.

En tubos de ensayo de borosilicato, se colocaron los moldes del cemento fotocatalítico y la disolución de rodamina B o del azul de metileno, para de esta forma garantizar la mayor exposición posible de las disoluciones con el cemento fotocatalítico.

Las pruebas de degradación se realizaron utilizando radiación proveniente de una lámpara ultravioleta.

La fotodegradación se controló en el tiempo, se tomaron muestras a los 15 min y a los 60 min posteriores a la exposición.

3.6. Cuantificación del efecto biocida del cemento fotocatalítico.

Se utilizaron dos cepas bacterianas: *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 14502 y *Escherichia coli* ATCC 25922.

Las suspensiones bacterianas se prepararon a partir de un cultivo puro de aproximadamente 18 horas en caldo tripticasa soya (CTS) de la bacteria respectiva.

Se partió de una suspensión bacteriana con densidad óptica (DO) de 0,300, medida a 600 nm en el Biofotómetro de cada bacteria en estudio, lo cual representa una concentración de 10^8 UFC/mL.

A partir de esta concentración se preparó un litro de suspensión bacteriana, con agua destilada estéril para una concentración aproximada de 10^5 UFC/mL.

De esta última suspensión bacteriana se transfirió 10,0 mL a los tubos de ensayo de borosilicato para exponerlos al tratamiento y se tomaron muestras a $t = 0$ min, $t = 15$ min, $t = 45$ min y $t = 60$ min.

Para cada análisis se realizaron diluciones seriadas que permitieran la contabilización de las colonias dentro de las cajas Petri. Las diluciones seriadas se realizaron transfiriendo con una micropipeta estéril 1,0 mL de la disolución a un tubo que contenía 9 mL de agua peptonada, para obtener la dilución con concentración

teórica de 10^4 UFC/mL. La suspensión se mezcló utilizando un vortex durante 10 segundos y con una nueva micropipeta se transfirió 1,0 mL al siguiente tubo de dilución para una concentración teórica de 10^3 UFC/mL y se mezcló en vortex. Este procedimiento se repitió hasta obtener el número requerido de diluciones.

Por duplicado y por cada dilución se tomó con una micropipeta estéril 1,0 mL de la suspensión bacteriana para realizar el cultivo.

Debido a que la luz ultravioleta tiene efectos microbicidas, los cuales podrían sobreestimar la acción del cemento fotocatalítico, se expusieron las disoluciones bacterianas a la lámpara ultravioleta únicamente y también se montaron blancos con el fin de garantizar que la única fuente de bacterias fuera la suspensión previamente mencionada.

Todas las suspensiones bacterianas se colocaron en cajas Petri y se les añadió agar estándar al cual se le había agregado previamente el TTC.

Las muestras y los controles se incubaron por 24 horas a $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ y posteriormente se procedió a realizar el recuento aerobio mesófilo.

4. Resultados y discusión

4.1. Moldes de cemento fotocatalítico.

El equipo diseñado y confeccionado utilizado para preparar la mezcla del cemento con el TiO_2 , para lograr la homogenización y la morterización por 30 min, es el que se observa en la **Figura 10** en la sección 3.1. Este equipo fue diseñado específicamente para la realización de este experimento.

Las primeras muestras que se prepararon fueron confeccionadas con Pegamix, el cual es un mortero de fraguado rápido, sin embargo, estas muestras se descartaron porque los moldes resultantes se quebraron con mucha facilidad (ver **Figura 11**).

Una de las posibles razones es que, según la hoja de seguridad de este producto, la cantidad de cemento Portland es del 20 %⁷⁸ y en la ficha técnica⁷⁹, en la sección de “recomendaciones” indica que el exceso de agua puede afectar las propiedades mecánicas y la calidad del concreto.

Puede ser que la relación utilizada en este experimento (agua / cemento = 0,43) que fue la que recomendaban los investigadores Janus y colaboradores¹⁵ sea muy alta para este tipo de cemento de fraguado rápido.



Figura 11. Muestras de cemento fotocatalítico creadas con Pegamix.

Es por lo anterior que se prepararon muestras con cemento Holcim hidráulico de uso general y Holcim Fuerte Max. La muestra que se creó utilizando Holcim hidráulico de uso general formó una pasta de consistencia homogénea (ver **Figura 12a**), mientras que la muestra creada a partir del cemento Fuerte Max presentó un

comportamiento diferente durante la hidratación ya que se observó gran cantidad de burbujas, las cuales podrían provocar el debilitamiento de la estructura (ver **Figura 12b**). Estos resultados conllevaron a que se decidiera continuar los experimentos con los moldes creados a partir del cemento Holcim hidráulico de uso general.

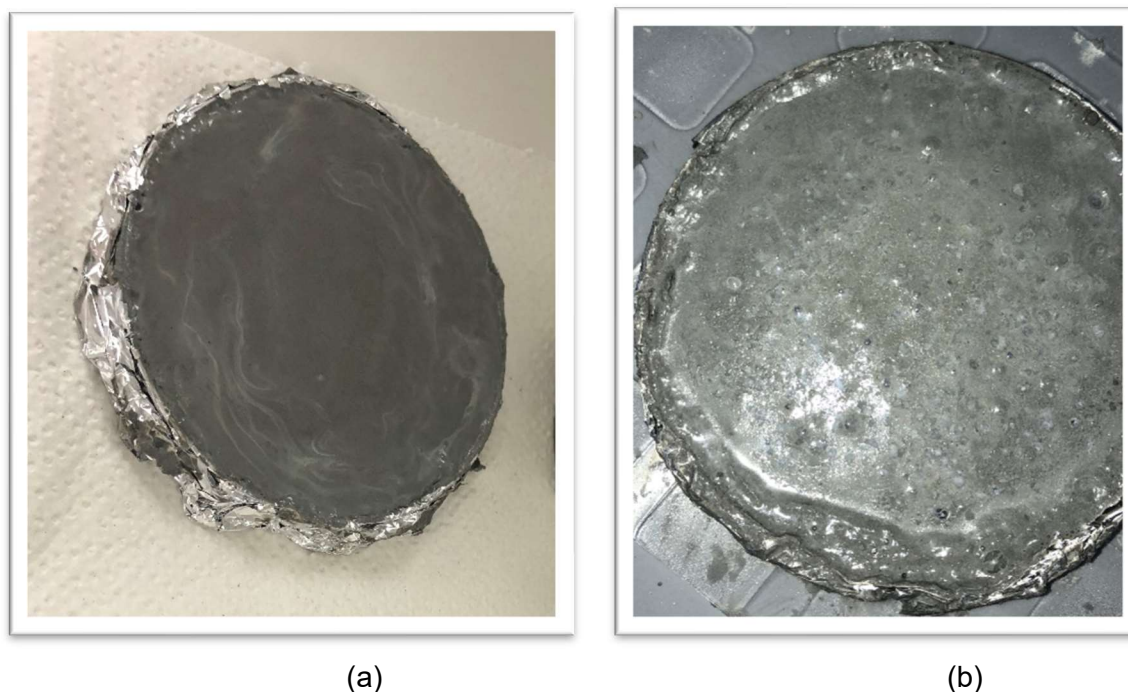


Figura 12. Comparación del comportamiento en la hidratación inicial del Cemento Holcim hidráulico de uso general (a) y el Cemento Holcim Fuerte Max (b).

Se revisó las fichas técnicas del cemento Holcim hidráulico de uso general⁸⁰ y del cemento Holcim Fuerte Max⁸¹ y no se encontró diferencias en cuanto a la composición del cemento, análisis físicos ni químicos del cemento.

La diferencia que se encontró en las fichas técnicas fue en cuanto a la resistencia inicial del Fuerte Max, ya que indica que se incrementa en un 20 % desde el primer día respecto al cemento hidráulico de uso general.

Podría ser que el cemento Fuerte Max contenga un aditivo no declarado en la ficha técnica que le proporciona esa cualidad de la resistencia, que reacciona de manera exotérmica al entrar en contacto con la mezcla con Degussa P25, que ocasiona que se evapore el agua más rápido y este sea el motivo de la mayor generación de burbujas.

Una vez elegido el tipo de cemento, se procedió a realizar la búsqueda de la geometría adecuada. Se buscaba una fácil incorporación del cemento en el molde por eso inicialmente se eligió moldear en cajas Petri (ver **Figura 13a**), sin embargo, las cajas Petri por su tamaño, no se pueden incorporar completas en la lámpara UV con la que se contaba para este experimento y por tanto se debían cortar.

Los moldes obtenidos de las cajas Petri después de ser cortados y lijados (como se observan en la **Figura 13b**) podían ser incorporados en los tubos de borosilicato del equipo de la lámpara ultravioleta (ver **Figura 13c**). Este paso implicaba manipular herramientas de construcción robustas y generaba partículas de polvo de cemento que podrían provocar interferencia en la medición, además que una parte de la muestra debía ser descartada por el fraccionamiento.

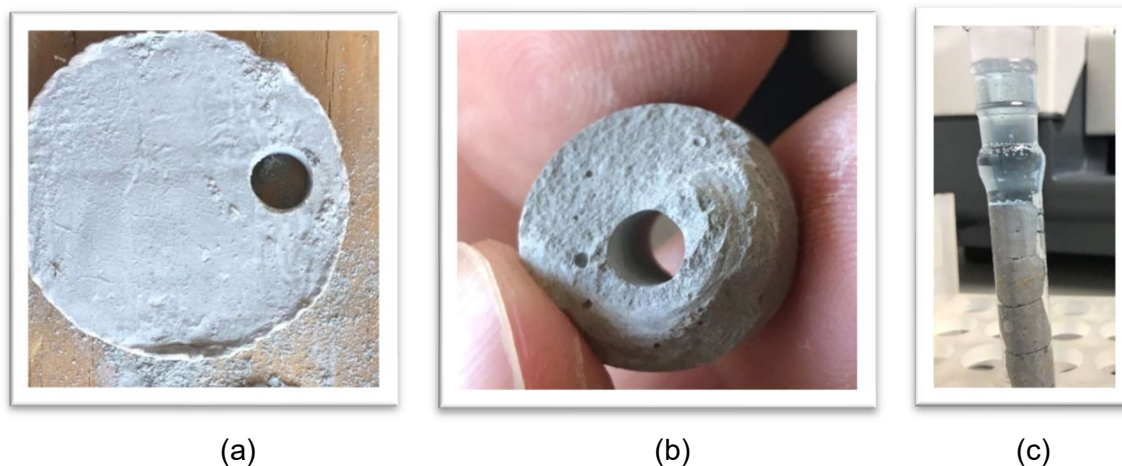


Figura 13. Diseño inicial del experimento con cemento fotocatalítico.

Debido a la situación descrita, se decidió cambiar la geometría, se realizó de manera laminar sobre un cedazo (ver **Figura 14a**), sobre una malla de hierro helicoidal (ver **Figura 14b**) y de manera rectangular (ver **Figura 14c**).

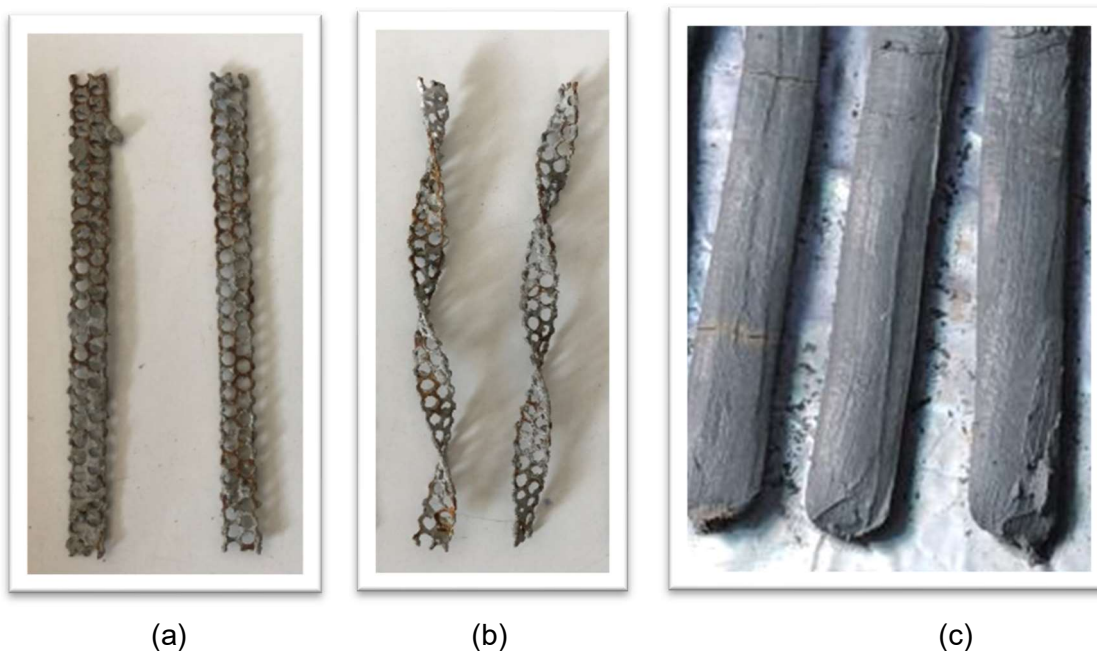


Figura 14. Imagen de las diferentes geometrías de cemento fotocatalítico analizadas.

Al utilizar los diseños que se observan en la **Figura 14**, se evita el paso de cortar el cemento y lijarlo, así se elimina la posible interferencia en la medición por las partículas de polvo que pueden quedar en suspensión y aumenta la reproducibilidad.

Como se logra observar en las muestras de las **Figura 14a** y **Figura 14b**, la malla utilizada como soporte del cemento fotocatalítico sufre un proceso de corrosión posiblemente debido al contacto con el cemento y el agua, la cual debe adicionarse durante 28 días para procurar el curado del cemento. También se observó que el recubrimiento no se adhería completamente a la malla por lo que se decidió descartar estas muestras y continuar con el diseño que se muestra en la **Figura 14c**.

4.2. Fotodegradación de la materia orgánica utilizando cemento fotocatalítico.

Uno de los principales materiales de ensayo utilizados a nivel mundial para determinar la fotodegradación orgánica, es la rodamina B, debido a su alta solubilidad en agua, baja fotosensibilidad a la luz ultravioleta, alta sensibilidad colorimétrica y similitud de su estructura química a la de los anillos aromáticos

policíclicos, los cuales son de los principales contaminantes reportados en áreas urbanas⁸², además es un colorante tóxico para los humanos y animales y dañino para el ambiente^{83,84} al igual que otros contaminantes encontrados en aguas de desecho.

Según la literatura consultada⁸⁵ los tres indicadores que se podrían haber utilizado en este proyecto por sus propiedades son: rodamina B (**Figura 15a**), azul de metileno (**Figura 15b**) y anaranjado de metilo (**Figura 15c**).

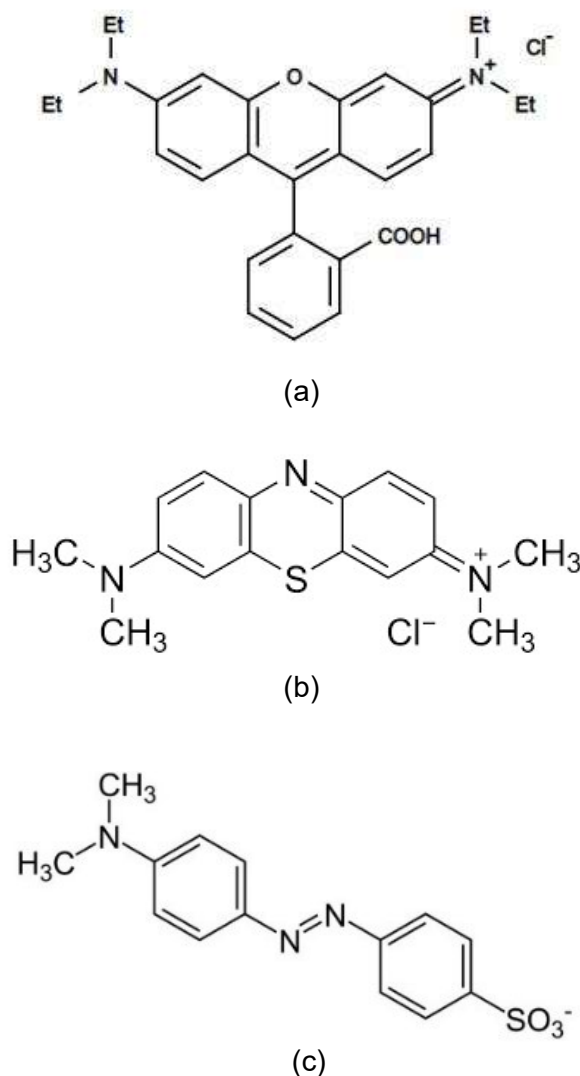
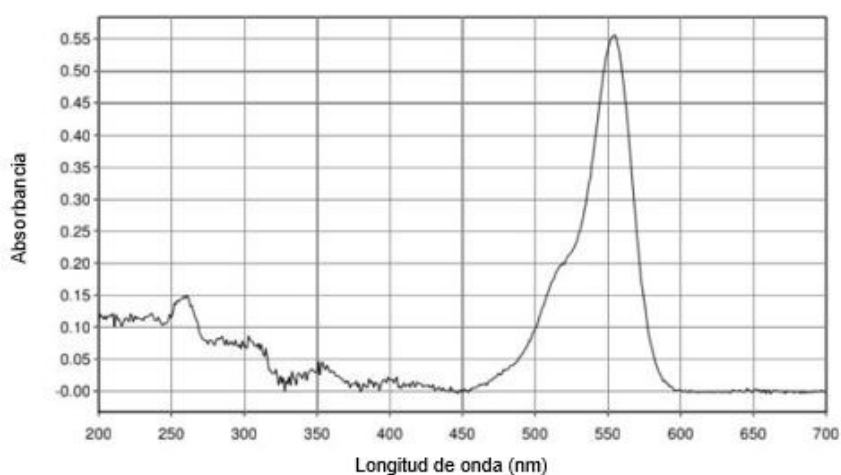


Figura 15. Colorantes orgánicos más utilizados en ensayos de fotodegradación. (a) rodamina B, (b) azul de metileno y (c) anaranjado de metilo.

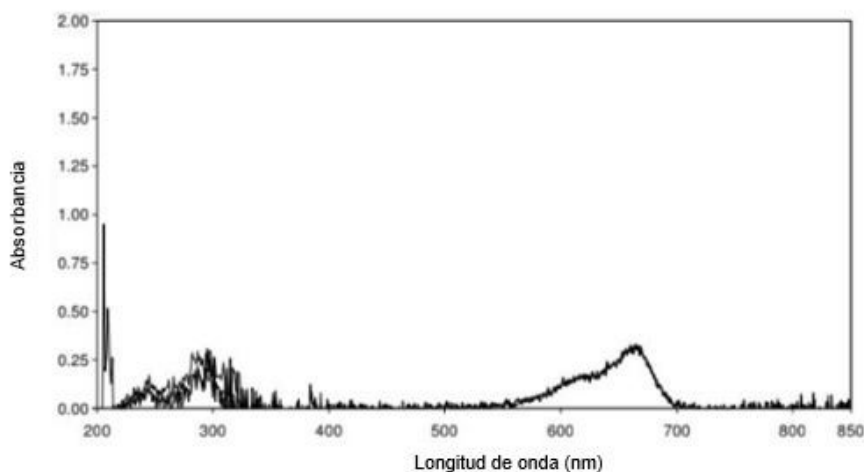
Según el estudio realizado por Feng y colaboradores⁸⁶⁻⁸⁹ las moléculas del anaranjado de metilo son más difíciles de degradar, posiblemente por la repulsión

electrostática entre las cargas negativas de los cromóforos y las cargas negativas de la superficie del TiO_2 . Es por lo que se eligió la rodamina B y el azul de metileno para proseguir con el experimento.

Para realizar la medición de la disminución de la absorbancia de las sustancias, se partió de una concentración conocida de los indicadores y se fue monitoreando la degradación con el espectrofotómetro a las longitudes de onda que presentaron máximo de absorción. Para cada molécula se hizo un barrido de absorbancia a diferentes longitudes de onda, los barridos se muestran en la **Figura 16**.



(a)



(b)

Figura 16. Barridos de (a) rodamina B y (b) azul de metileno.

La longitud de onda de mayor absorbancia obtenida para la rodamina B es de 550 nm y para el azul de metileno es de 664 nm, similar a la reportada en la literatura^{19,68,87} de 554 nm y 665 nm respectivamente.

Se realizaron las curvas de calibración de las sustancias orgánicas elegidas, para la cuantificación de la rodamina B la curva de calibración se muestra en la **Figura 17** y la curva de calibración para el azul de metileno se observa en la **Figura 18**.

En ambos gráficos se obtiene un coeficiente de correlación mayor a 0,99, uno de los parámetros que indican que en el ámbito de estudio se cumple con el ajuste lineal y se puede hacer uso de la ley de Beer.

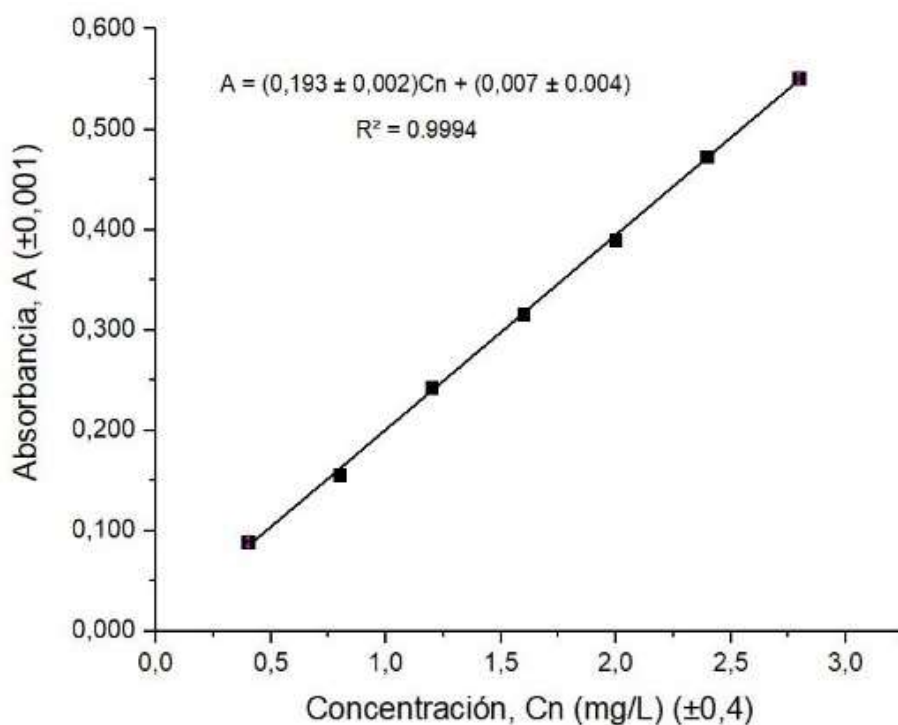


Figura 17. Variación en la absorbancia de la rodamina B en función de la concentración de las muestras.

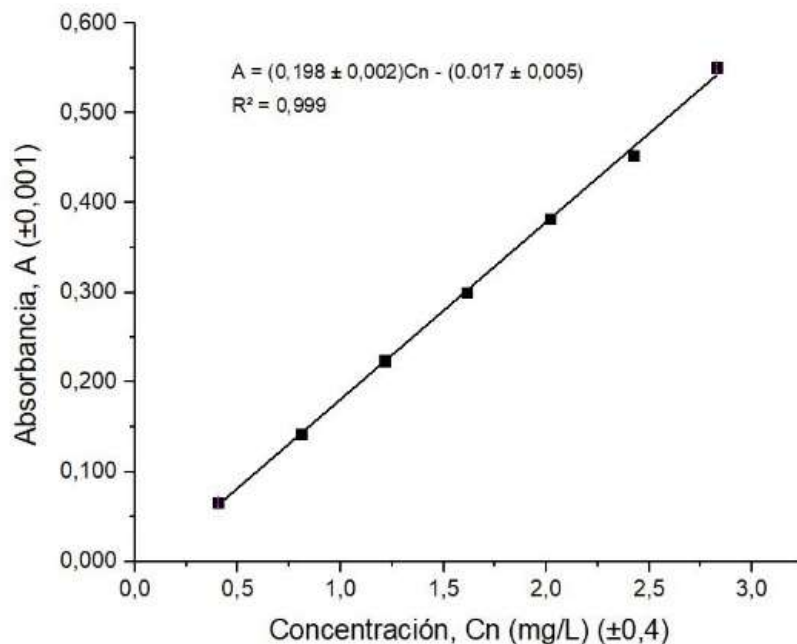


Figura 18. Variación en la absorbancia del azul de metileno en función de la concentración de las muestras.

Se utilizó el patrón de mayor concentración para monitorear la degradación de la absorbancia en el tiempo, para esto se midió la absorbancia de las muestras sumergidas en el componente orgánico a tiempo cero, a los 15 minutos y a los 60 minutos posteriores a cada ensayo en las tres diferentes concentraciones de TiO_2 .

4.2.1. Degradación de la rodamina B

Se desarrolló el diseño factorial descrito en la sección: 3.4 para el estudio de la degradación de la rodamina B en función del tiempo en muestras tratadas con cemento fotocatalítico, los resultados se muestran en la **Figura 19**.

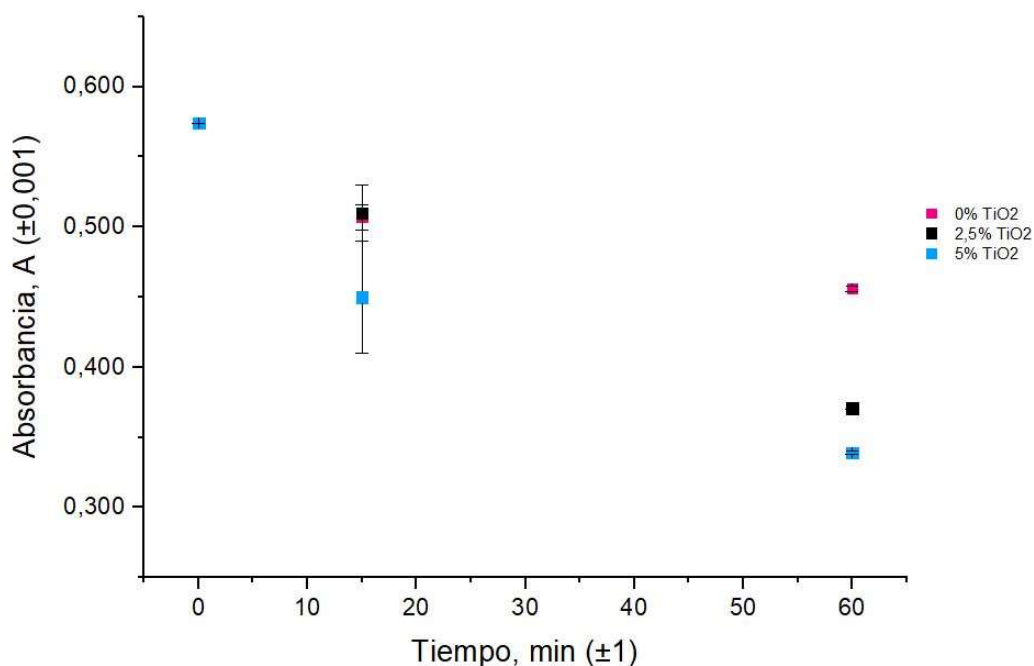


Figura 19. Degradación de la absorbancia de la rodamina B en función del tiempo bajo radiación ultravioleta y a tres diferentes concentraciones de TiO₂.

Como se muestra en la **Figura 19**, a los 60 min de exposición bajo la radiación de la lámpara UV ya se observa una diferencia en la disminución de la absorbancia y no así a los 15 min.

El porcentaje de disminución a los 15 minutos en las muestras tratadas con 0 % en masa de TiO₂ es de 12 %. Este hallazgo resulta interesante ya que en la literatura consultada no se menciona que el cemento por sí solo degrade materia orgánica, sin embargo, en este experimento si se aprecia que a 0 % en masa de TiO₂ existe disminución en la absorbancia.

Esta evidencia podría justificarse debido a un fenómeno de adsorción por parte del cemento fotocatalítico, lo cual implicaría una disminución de la absorbancia debido a que las moléculas dejan la disolución para adherirse a la pared del cemento. Esto también explicaría porque a los 15 minutos, cuando todavía no se ha llegado a un equilibrio de adsorción, las mediciones son más dispersas.

Se observa mayor reducción a mayor concentración del semiconductor ya que hay mayor fotodegradación del material. Transcurridos los 60 minutos se observan los siguientes porcentajes de disminución: 20 %. 35 % y 41 % para muestras

tratadas con (0%, 2,5 % y 5 %) en masa de TiO_2 respectivamente. No se utilizaron concentraciones más altas de TiO_2 , ya que como lo demuestra el trabajo realizado por el ingeniero Joshua Rodríguez Guadamuz,⁹⁰ compañero de nuestro grupo de investigación, concentraciones muy altas de TiO_2 hacen que el cemento pierda sus propiedades físicas.

Como se mencionó anteriormente y según la literatura consultada⁸³⁻⁸⁶ la rodamina B es ampliamente utilizada por su baja fotosensibilidad a la luz ultravioleta y en el presente experimento se comprobó que durante los 60 minutos de radiación no se detecta variación en la absorbancia de las muestras que no se trataron con cemento fotocatalítico.

Se midió el efecto sobre la variación en la absorbancia de la rodamina B en el tiempo, utilizando sólo la radiación proveniente de la lámpara UV la absorbancia se disminuyó en un 0,01 % y bajo las condiciones de trabajo (luz de laboratorio) disminuyó 0,009%.

Por sí solas, ni la luz UV ni la luz proveniente de las lámparas que iluminan el laboratorio, afectan el resultado significativamente de la absorbancia en las muestras.

También se realizó el análisis de la degradación de la rodamina B en función del tiempo sin la exposición de las muestras a la radiación de la lámpara UV, los resultados se muestran en la **Figura 20**.

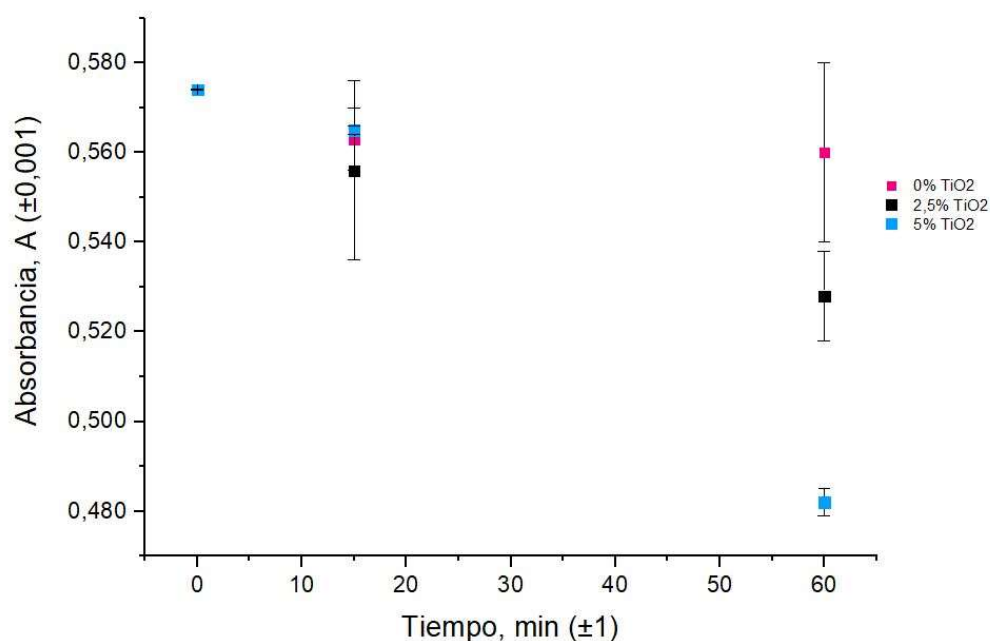


Figura 20. Degradación de la absorbancia de la rodamina B en función del tiempo sin radiación ultravioleta utilizando tres concentraciones de TiO₂.

El resultado de eliminar la radiación ultravioleta del tratamiento muestra una mayor disminución de la absorbancia al aumentar la concentración de TiO₂ en las muestras tal y como se observa en la **Figura 20**.

El comportamiento de las muestras a los 15 minutos de tratamiento es similar al que se presentó cuando se utilizó radiación UV, a este tiempo no se observa diferencia al aumentar la concentración, si no hasta que transcurren los 60 minutos.

Estas pequeñas variaciones pueden explicarse como se indicó anteriormente, debido a una mezcla entre el proceso de la adsorción de las moléculas en el cemento y la catálisis propia que ocurre con la radiación del ambiente.

4.2.1.1. Comprobación de la normalidad de los datos.

Se utilizó el software estadístico Minitab[®] para analizar los diseños factoriales descritos en la sección 3.4, con el cual se obtuvo las gráficas de normalidad, los resultados se muestran en: **Figura 21**, **Figura 22** y **Figura 23**.

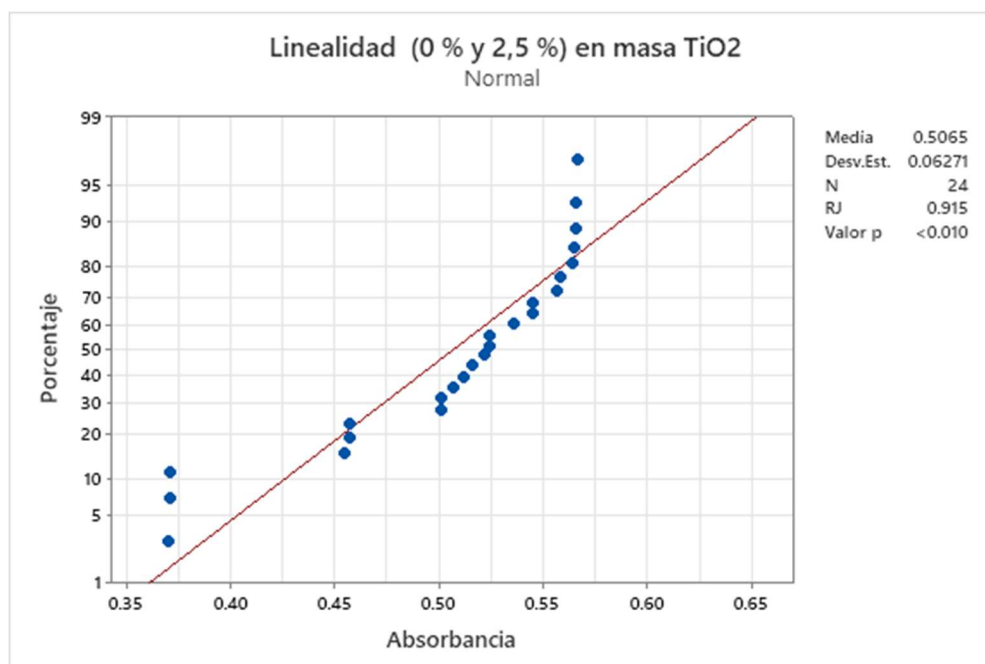


Figura 21. Prueba de normalidad del diseño de experimento que utiliza las concentraciones de (0 % y 2,5 %) en masa de TiO₂.

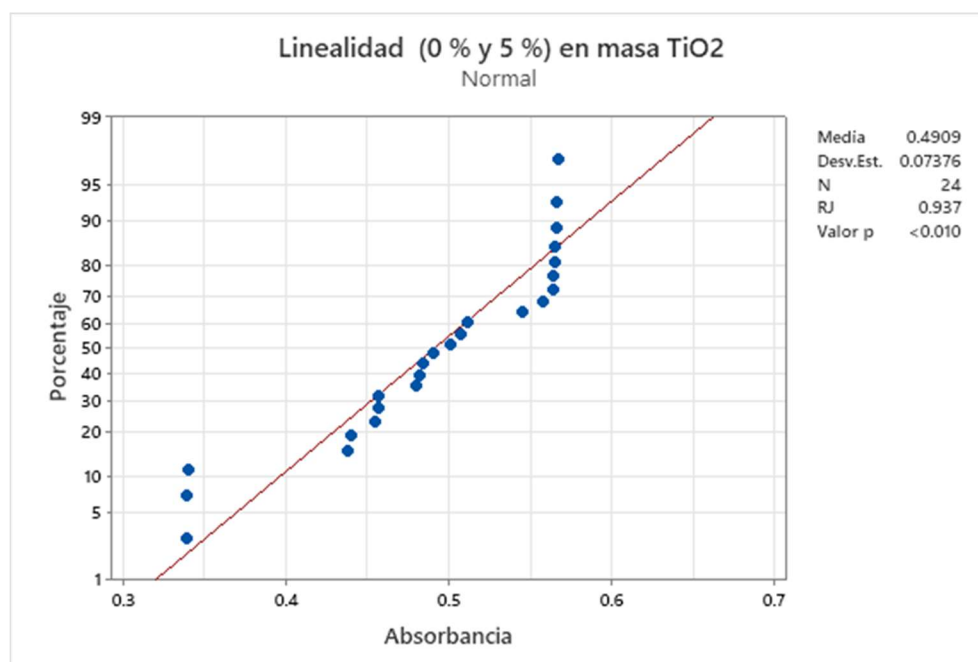


Figura 22. Prueba de normalidad del diseño de experimento que utiliza las concentraciones de (0 % y 5 %) en masa de TiO₂.

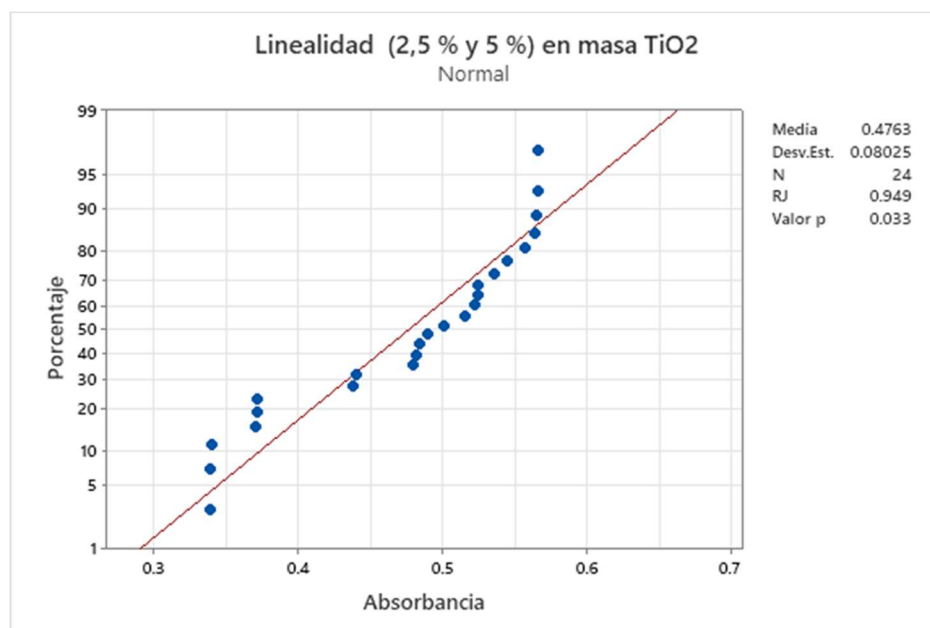


Figura 23. Prueba de normalidad del diseño de experimento que utiliza las concentraciones de (2,5 % y 5 %) en masa de TiO₂.

El análisis de la normalidad que utiliza Minitab[®] es el de Ryan – Joiner, el cual es similar a la prueba de Shapiro- Wilks donde las hipótesis son las siguientes:

Hipótesis nula (H₀): La distribución es normal.

Hipótesis alternativa (H_a): La distribución no es normal.

A un 95 % de confianza tenemos un $\alpha = 0,05$, como se observa en: **Figura 21**, **Figura 22** y **Figura 23** en los gráficos de los tres diseños de experimentos el valor de p es $< 0,05$.

Como el valor $p \leq \alpha$: Los datos no siguen una distribución normal (se retiene H_a).

La normalidad es un requisito para realizar el análisis de los efectos de cada factor, así que para poder continuar con el estudio se utilizó la herramienta de Minitab[®] que realiza la transformada de Johnson, las gráficas obtenidas se observan en: **Figura 24**, **Figura 25** y **Figura 26**.

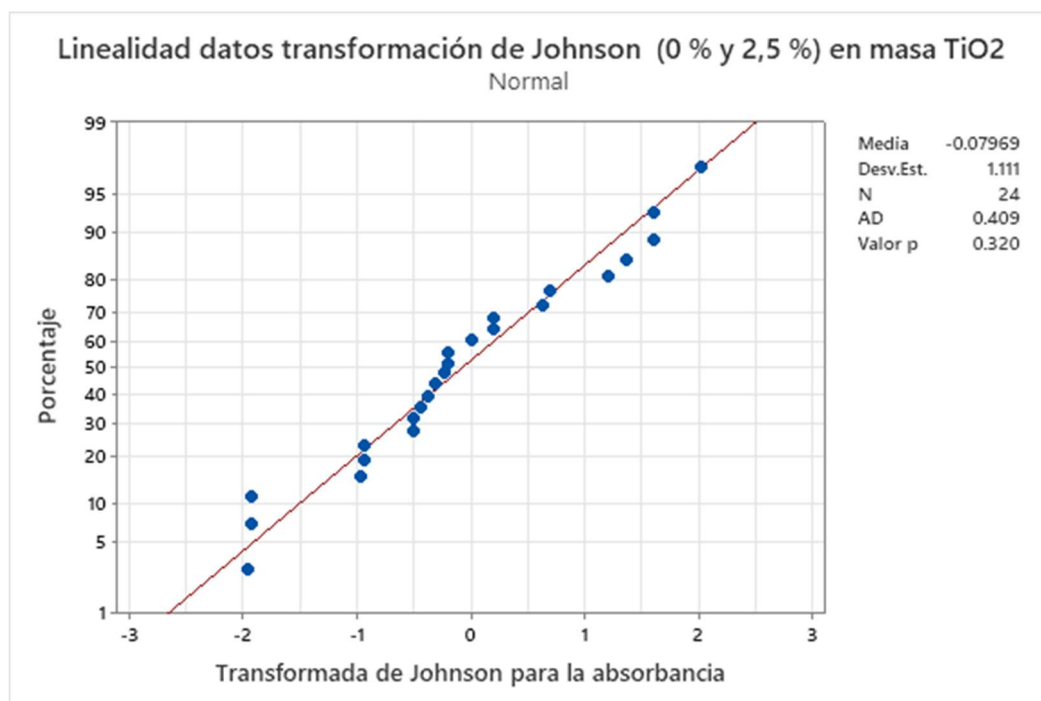


Figura 24. Prueba de normalidad utilizando los datos tratados con la transformada de Johnson del diseño de experimento que utiliza las concentraciones de (0 % y 2,5 %) en masa de TiO₂.

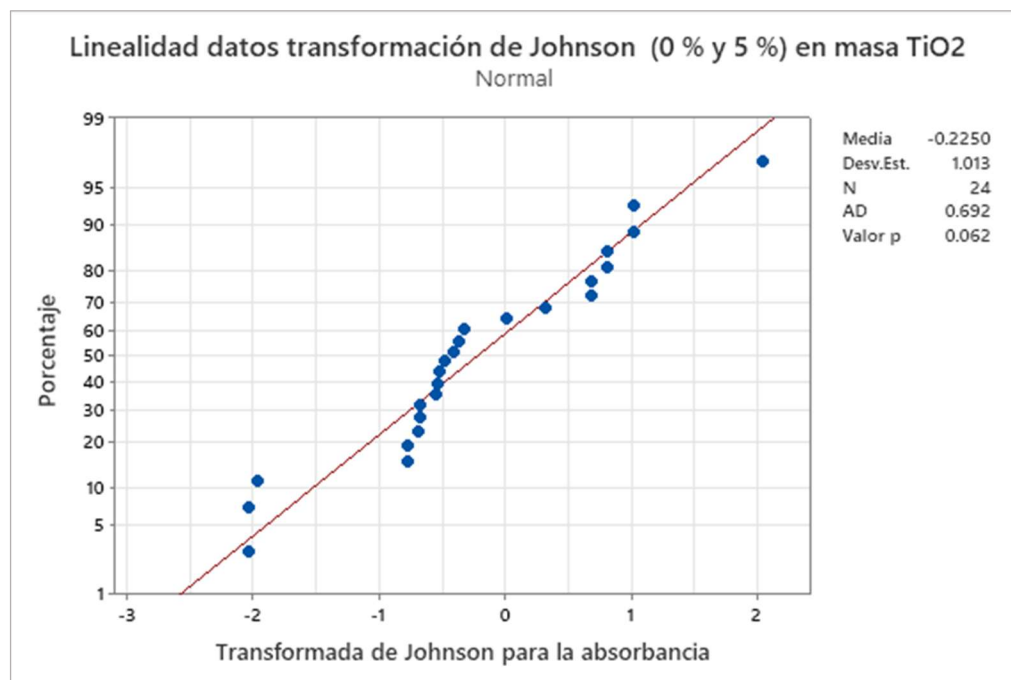


Figura 25. Prueba de normalidad utilizando los datos tratados con la transformada de Johnson del diseño de experimento que utiliza las concentraciones de (0 % y 5 %) en masa de TiO₂.

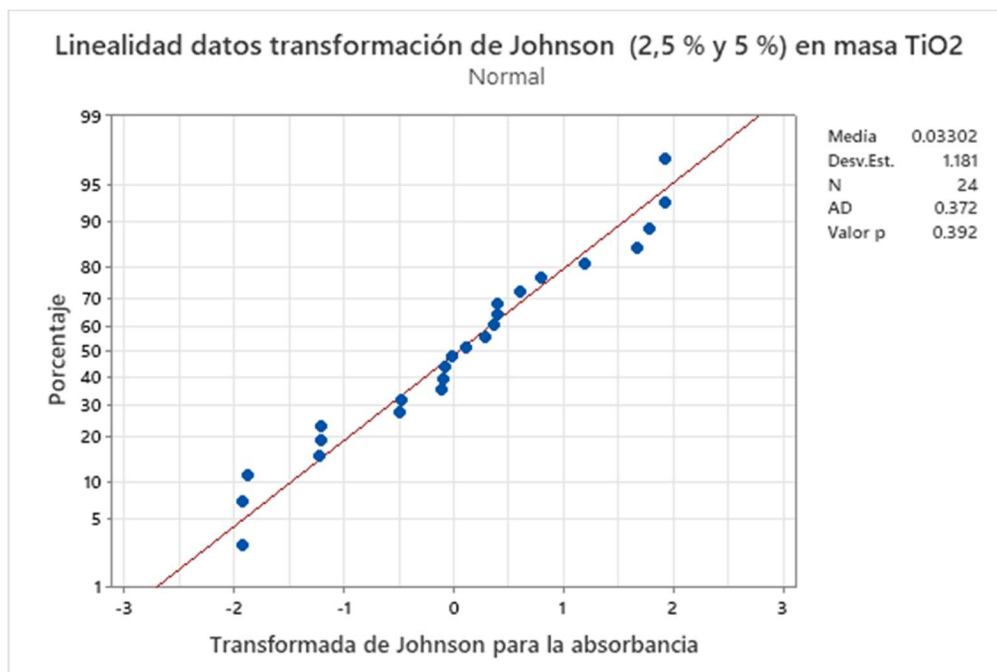


Figura 26. Prueba de normalidad utilizando los datos obtenidos con la transformada de Johnson. del diseño de experimento que utiliza las concentraciones de (2,5 % y 5 %) en masa de TiO₂.

Como se observa en: **Figura 24, Figura 25 y Figura 26** el valor $p > \alpha$, los datos siguen una distribución normal (Se retiene H_0).

Una vez comprobada la distribución normal de los datos obtenidos mediante el tratamiento de la transformada de Johnson, se determinó por medio del análisis de varianza de Minitab[®], el efecto que estadísticamente es significativo en los resultados, los datos se muestran en las secciones 4.2.1.2., 4.2.1.3 y 4.2.1.4.

4.2.1.2. Análisis del diseño factorial 2³ utilizando (0 % y 2,5 %) en masa de TiO₂.

Por medio del software estadístico Minitab[®], se obtuvo el análisis de varianza de los datos obtenidos mediante la transformada de Johnson, el resultado del análisis del primer diseño de experimento se muestra en la **Tabla 6**.

Tabla 6. Análisis de varianza de las muestras tratadas con (0 % y 2,5 %) en masa de TiO₂.

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	6	25,2230	4,2038	22,51	0,000
Lineal	3	23,5022	7,8341	41,95	0,000
Lámpara	1	16,9075	16,9075	90,53	0,000
Tiempo	1	4,0746	4,0746	21,82	0,000
Concentración	1	2,5201	2,5201	13,49	0,002
Interacciones de 2 términos	3	1,7209	0,5736	3,07	0,056
Lámpara*Tiempo	1	0,3084	0,3084	1,65	0,216
Lámpara*Concentración	1	0,2272	0,2272	1,22	0,285
Tiempo*Concentración	1	1,1852	1,1852	6,35	0,022
Error	17	3,1748	0,1868		
Falta de ajuste	1	0,0512	0,0512	0,26	0,616
Error puro	16	3,1237	0,1952		
Total	23	28,3979			

Para el análisis de los efectos significativos se tomó en cuenta las siguientes hipótesis:

Hipótesis nula (H₀): Los valores no son significativos.

Hipótesis alternativa (H_a): Los valores son significativos.

En la **Tabla 6** se observa que los valores de p de algunos de los efectos son menores que el valor de $\alpha = 0,05$ con esto se comprueba estadísticamente que los efectos de la lámpara, el tiempo, la concentración y la interacción entre el tiempo y la concentración son significativos. Para los efectos en donde $p < \alpha$, se retiene H_a.

Debido a que los factores estudiados demuestran ser significativos, no se realizó un análisis de efectos individuales sino más bien se analizó las interacciones entre estos efectos. Cuanto menor es el valor de p más significativo es el efecto, los resultados obtenidos en la **Tabla 6** se respaldan con los resultados que se muestran en la **Figura 27**.

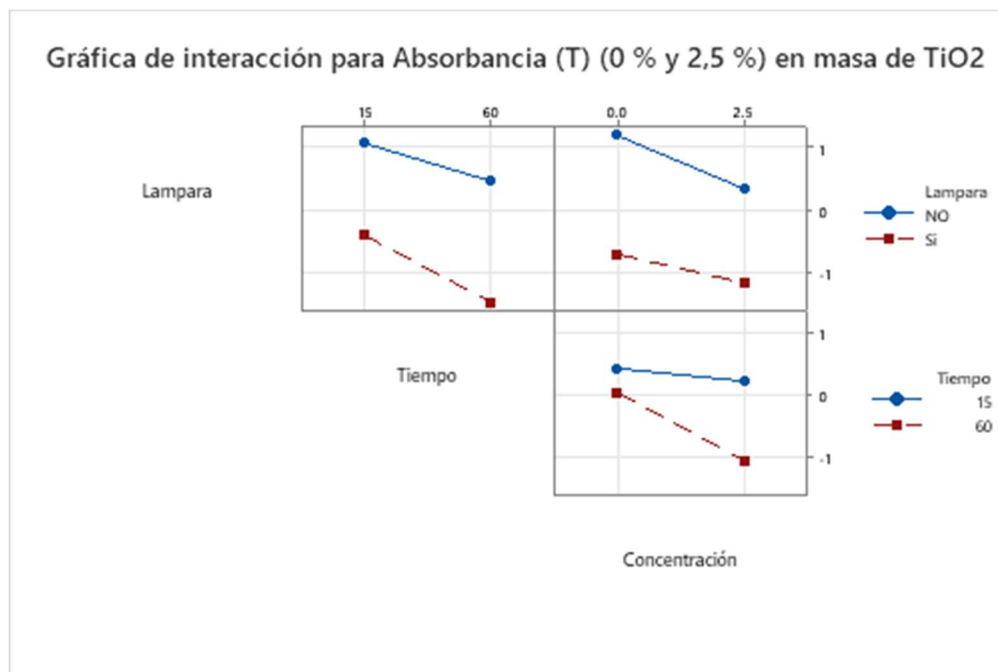


Figura 27. Gráfica de interacción para el diseño factorial 2^3 utilizando (0 % y 2,5 %) en masa de TiO₂.

El valor de p para las interacciones de lámpara – tiempo y lámpara - concentración según la **Tabla 6** es de 0,216 y 0,285 respectivamente. En la **Figura 27** se muestra que estas interacciones son las que poseen las líneas más paralelas, es decir, cuando $p > 0,05$, mientras que el valor de p más bajo de las interacciones es para la dupla tiempo - concentración con un valor de $p = 0,022$, esta interacción se demostró estadísticamente significativa y en la gráfica sus líneas no están paralelas, por lo que esta interacción es la que demuestra mayor efecto sobre los resultados de la disminución en la absorbancia.

La pendiente de la línea azul de la interacción más significativa (tiempo – concentración) es poco pronunciada por lo que a los 15 minutos el efecto de aumentar la concentración en masa de TiO₂ impacta menos sobre el resultado de la absorbancia mientras que a los 60 minutos, el efecto sobre la absorbancia es mayor al aumentar la concentración, esto se observó también en los resultados expuestos en la **Figura 19** y **Figura 20**.

De este diseño de experimentos se puede observar que a mayor cantidad de TiO₂, disminuye más la absorbancia en el tiempo de 60 minutos, que en el de 15 minutos, mostrando ser más efectiva esta combinación.

4.2.1.3. Análisis del diseño factorial 2^3 utilizando (0 % y 5 %) en masa de TiO_2 .

Por medio del software estadístico Minitab[®], se obtuvo el análisis de varianza de los datos obtenidos mediante la transformada de Johnson, el resultado del análisis del segundo diseño de experimento se muestra en la **Tabla 7**.

Tabla 7. Análisis de varianza de las muestras tratadas con (0 % y 5 %) en masa de TiO_2 .

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	6	21,2900	3,5483	25,84	0,000
Lineal	3	19,7432	6,5811	47,92	0,000
Lámpara	1	12,0851	12,0851	88,00	0,000
Tiempo	1	4,3596	4,3596	31,75	0,000
Concentración	1	3,2985	3,2985	24,02	0,000
Interacciones de 2 términos	3	1,5468	0,5156	3,75	0,031
Lámpara*Tiempo	1	0,0057	0,0057	0,04	0,841
Lámpara*Concentración	1	0,0378	0,0378	0,28	0,607
Tiempo*Concentración	1	1,5033	1,5033	10,95	0,004
Error	17	2,3346	0,1373		
Falta de ajuste	1	0,0012	0,0012	0,01	0,929
Error puro	16	2,3334	0,1458		
Total	23	23,6245			

El análisis de este diseño de experimentos se realizó tomando en cuenta las mismas hipótesis que el diseño factorial de la sección 4.2.1.2.

De la **Tabla 7** se comprueba que los efectos en los cuales los valores de $p < \alpha$ (en donde se retiene H_a), son estadísticamente significativos sobre los resultados de la absorbancia.

Los tres factores estudiados: lámpara, concentración y tiempo, así como la interacción tiempo - concentración inciden significativamente en la disminución de la absorbancia ya que son los resultados en los cuales se muestra un $p < 0,05$, las respuestas de estas interacciones se muestran en la **Figura 28**.

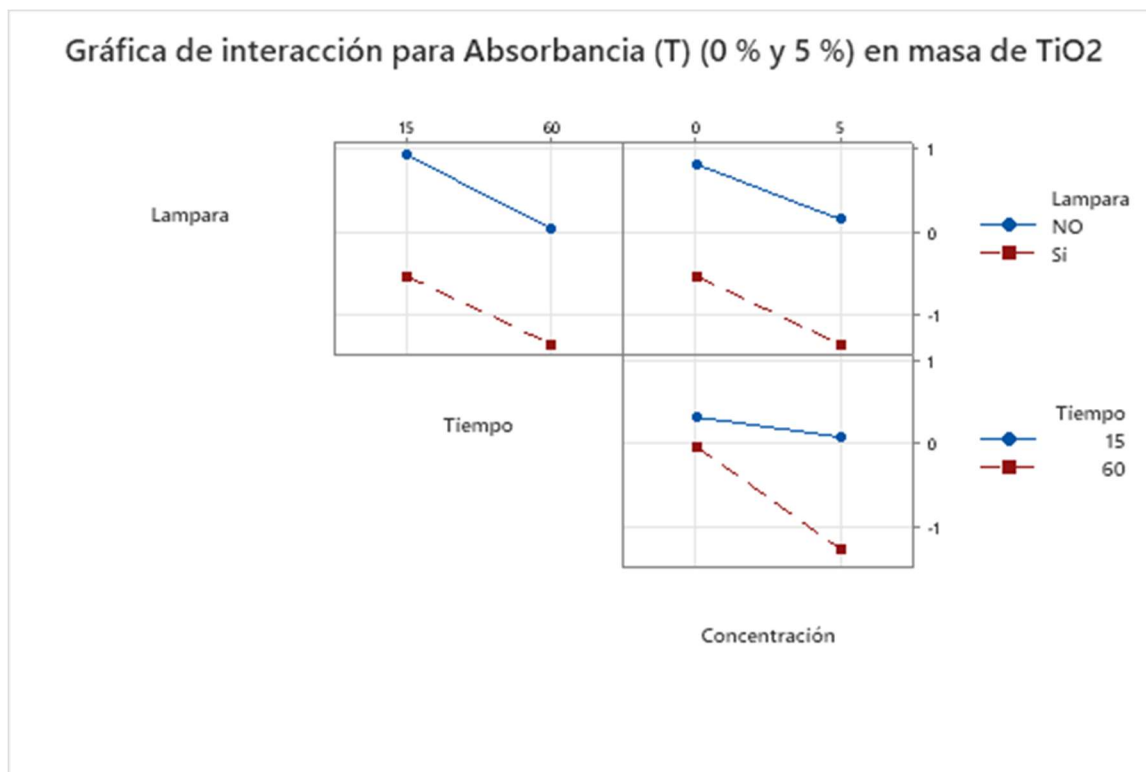


Figura 28. Gráfica de interacción para el diseño factorial 2^3 utilizando (0 % y 5 %) en masa de TiO₂.

Como se observa en la **Figura 28** en las gráficas que muestran la interacción entre lámpara – tiempo y lámpara – concentración, las líneas son paralelas lo cual indica que no hay interacción entre estos efectos y esto es consecuente con los valores de p mostrados en la **Tabla 7** para ambas interacciones de 0,841 y 0,607 respectivamente, como el valor de $p > \alpha$ se retiene H_0 y por tanto estas interacciones no son significativas.

El efecto sobre la absorbancia de la interacción tiempo - concentración, muestra líneas no paralelas, es decir, que sí hay interacción entre estos efectos, en donde se observa mayor impacto sobre el resultado al aumentar el tiempo de exposición (60 minutos) y la concentración del TiO₂ en el cemento fotocatalítico, lo cual es consecuente con lo reportado en la literatura^{7,21,25,30,69,91,92} que menciona que al aumentar la concentración de TiO₂ en el rango de (0 – 20) % en masa de TiO₂, las respuestas son mejores a mayor tiempo de exposición.

De la **Tabla 7** se extrae que el efecto de la lámpara es significativo ya que el valor de $p < 0,05$ y por tanto es un factor que afecta el resultado sobre la absorbancia

lo cual es evidente ya que los electrones del TiO_2 requieren de la energía proveniente de la radiación UV para la excitación de sus electrones e iniciar las reacciones fotocatalíticas como se explicó en la sección 1.2.

A pesar de que en la **Figura 28** no se observa la interacción de la lámpara con otro factor, se demuestra estadísticamente en la **Tabla 7** que es un efecto significativo para mejorar los resultados en la capacidad para degradar la rodamina B.

4.2.1.4. Análisis del diseño factorial 2^3 utilizando (2,5 % y 5 %) en masa de TiO_2 .

Tabla 8. Análisis de varianza de las muestras tratadas con (2,5 % y 5 %) en masa de TiO_2 .

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	6	30,8689	5,1448	71,34	0,000
Lineal	3	29,7898	9,9299	137,69	0,000
Lámpara	1	16,6447	16,6447	230,80	0,000
Tiempo	1	12,4653	12,4653	172,85	0,000
Concentración	1	0,6798	0,6798	9,43	0,007
Interacciones de 2 términos	3	1,0791	0,3597	4,99	0,012
Lámpara*Tiempo	1	0,0407	0,0407	0,56	0,463
Lámpara*Concentración	1	0,5415	0,5415	7,51	0,014
Tiempo*Concentración	1	0,4969	0,4969	6,89	0,018
Error	17	1,2260	0,0721		
Falta de ajuste	1	0,3262	0,3262	5,80	0,028
Error puro	16	0,8998	0,0562		
Total	23	32,0949			

El análisis de este diseño de experimentos se realizó tomando en cuenta las mismas hipótesis utilizadas en los diseños factoriales de la sección 4.2.1.1. y 4.2.1.2.

Según los resultados que se observan en la **Tabla 8**, la hipótesis alternativa se retiene en todos los casos menos en la interacción lámpara - tiempo, es decir, el efecto de los factores en los cuales $p < 0,05$ muestra un resultado significativo sobre la disminución de la absorbancia de la rodamina B.

Cuando la concentración del cemento fotocatalítico es mayor a 0 % en masa de TiO_2 , el efecto de la interacción lámpara – concentración se vuelve significativo, lo cual no se había observado en los resultados de los diseños factoriales anteriores, en los cuales se involucra cemento no dopado con nanopartículas de TiO_2 .

Estos resultados se respaldan con lo expuesto en la **Figura 29**, en donde se demuestra que sí hay interacción en las gráficas que muestran la relación lámpara - concentración y tiempo – concentración, mientras que no hay interacción en la gráfica que plasma la interacción entre lámpara - tiempo y esto debido a que las líneas se muestran paralelas.

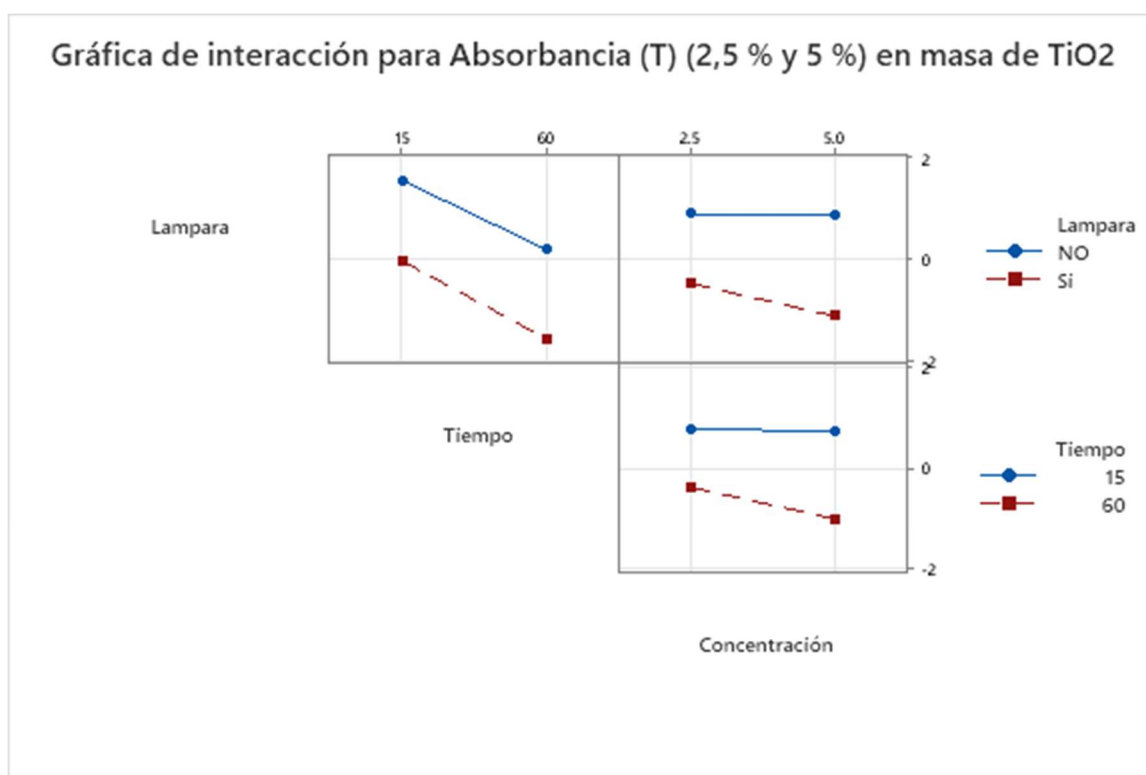


Figura 29. Gráfica de interacción para el diseño factorial 2^3 utilizando (2,5 % y 5 %) en masa de TiO_2 .

Como se muestra en la **Figura 29** la gráfica que revela la interacción lámpara – concentración posee la línea azul de manera horizontal y esto implica que los resultados sobre la disminución de la absorbancia son constantes a las diferentes concentraciones, es decir, en ausencia de radiación no hay diferencia sobre la disminución de la absorbancia entre las dos concentraciones del diseño y esto se podría explicar ya que al no haber radiación UV, no hay excitación de los electrones

y por tanto no sucede la fotocatalisis, siendo el efecto de la disminuci3n en la absorbancia observada producto de la posible adsorci3n de las part3culas del componente org3nico sobre el cemento, hallazgo que se coment3 en la secci3n 4.2.1 y se plasma en la **Figura 19** y **Figura 20**.

El porcentaje de disminuci3n para las muestras tratadas con cemento fotocatal3tico al 2,5 % en masa de TiO_2 en ausencia de radiaci3n UV es de 3 %, mientras que el porcentaje de disminuci3n de las muestras tratadas con cemento fotocatal3tico con concentraci3n de 5 % en masa de TiO_2 sin la presencia de la radiaci3n UV es de 2 %.

De la gr3fica de interacci3n l3mpara – concentraci3n, se observa que en presencia de radiaci3n UV s3 hay mayor disminuci3n de la absorbancia al pasar de una concentraci3n de 2,5 % en masa de TiO_2 a 5 % en masa de TiO_2 , en donde los porcentajes de disminuci3n son de 11 % y 21 % respectivamente.

La gr3fica de interacci3n tiempo – concentraci3n muestra a los 15 minutos poco impacto al aumentar la concentraci3n de TiO_2 mientras que a los 60 minutos hay mayor disminuci3n de la absorbancia al aumentar la concentraci3n del fotocatalizador. Esta tendencia tambi3n se manifest3 en la **Figura 19** y **Figura 20**.

Los resultados mostrados con la rodamina B al someterse al procedimiento descrito en este experimento, indica que es viable para la degradaci3n de esta sustancia y que el resultado ser3 mejor en presencia de radiaci3n UV y al aumentar la concentraci3n de TiO_2 .

4.2.2. Degradaci3n del azul de metileno.

Los resultados del estudio de la degradaci3n del azul de metileno en funci3n del tiempo se muestran en: **Figura 30** y **Figura 34**.

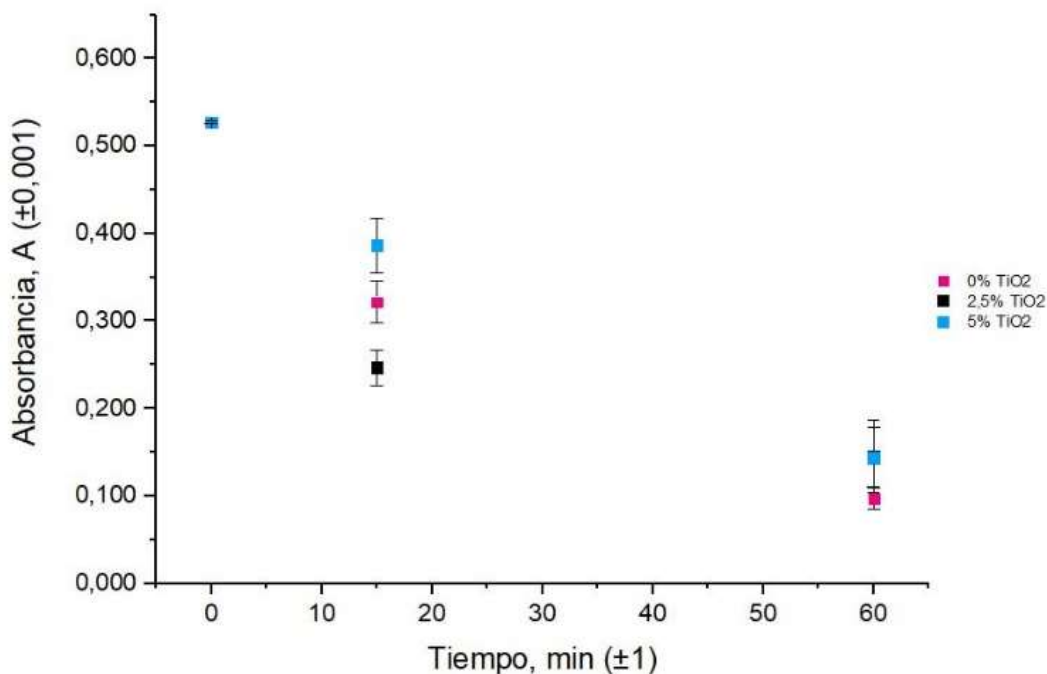


Figura 30. Variación de la absorbancia del azul de metileno en función del tiempo con tratamiento completo.

En el gráfico anterior se observa una diferencia marcada en la disminución de la absorbancia a los 15 minutos de tratamiento.

A los 15 minutos el porcentaje de disminución más alto es del cemento fotocatalítico dopado con 2,5 % en masa de TiO_2 mientras que el porcentaje más bajo de reducción se muestra con el cemento fotocatalítico dopado con 5 % en masa de TiO_2 , los porcentajes corresponden a 52 % y 25 % respectivamente.

A los 60 minutos de tratamiento la disminución de la absorbancia del cemento dopado con TiO_2 a 0 % en masa fue de 81 % y para el cemento fotocatalítico dopado con 2,5 % en masa de TiO_2 y 5% en masa de TiO_2 fue de 72 % en ambos casos.

El tratamiento que no tenía TiO_2 resultó tener la menor absorbancia a los 60 minutos, lo cual no es consecuente con los resultados de diferentes estudios^{87,88} en donde han reportado incluso que a los 50 minutos se degradó casi completamente el azul de metileno.

Esto se puede deber a que el cemento Portland varía en su composición de región a región e incluso de país a país, está documentado que se utilizan diferentes catalizadores y las materias primas pueden variar ligeramente en su composición,

algunos de estos materiales podrían reaccionar con el azul de metileno provocando su degradación, la otra hipótesis es que las moléculas del componente orgánico se adsorben sobre la superficie del cemento con más facilidad cuando no hay presencia del semiconductor ya que sus nanopartículas podrían obstaculizar la adsorción y es por esto que la disminución de la absorbancia en las muestras que se doparon con TiO_2 fue menor que en las muestras que en las que no se dopó con TiO_2 . Este efecto se observa en: **Figura 31**, **Figura 32** y **Figura 33**, en donde la pieza de cemento que no contenía TiO_2 se muestra con mayor tonalidad azul que las demás.

Es decir, el efecto de la adsorción del azul de metileno sobre el cemento es mayor que el efecto de la fotocatalisis en las muestras estudiadas.



Figura 31. Cemento con 0 % de TiO_2 posterior a la exposición con azul de metileno a 60 minutos de radiación bajo lámpara UV.

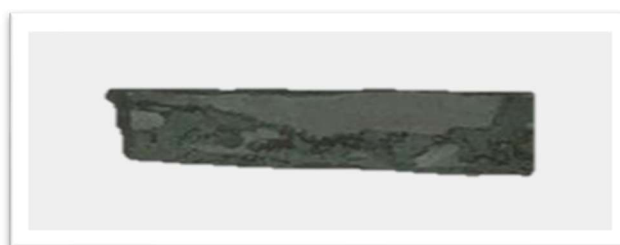


Figura 32. Cemento con 2,5 % de TiO_2 posterior a la exposición con azul de metileno a 60 minutos de radiación bajo lámpara UV.



Figura 33. Cemento con 5 % de TiO_2 posterior a la exposición con azul de metileno a 60 minutos de radiación bajo lámpara UV.

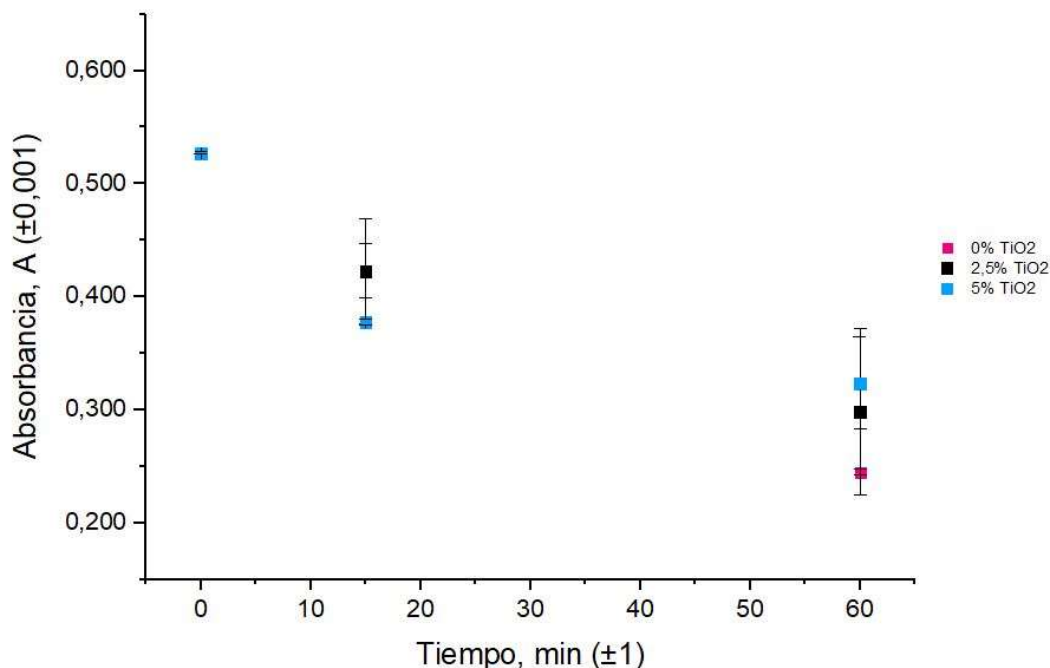


Figura 34. Variación de la absorbancia del azul de metileno en función del tiempo, experimento sin radiación de la lámpara UV.

En la **Figura 34** se observa que al eliminar la radiación proveniente de la lámpara UV, no se evidencia diferencia entre los datos obtenidos a los 15 minutos ni a los 60 minutos. Esto comprueba que sin radiación proveniente de la lámpara UV, todas las muestras se comportan igual ya que no se presenta la reacción de fotocatalisis y la disminución que se observa en la absorbancia se podría deber al efecto de la adsorción que se comentó anteriormente.

4.2.2.1. Comprobación de la normalidad de los datos.

Se realizó el estudio de la normalidad de los datos de los tres diseños 2^3 explicados en la sección 3.4.

El análisis de la normalidad que realiza Minitab[®] es el de Ryan – Joiner, el cual es similar a la prueba de Shapiro- Wilks donde las hipótesis son las siguientes:

Hipótesis nula (H_0): La distribución es normal.

Hipótesis alternativa (H_a): La distribución no es normal.

Los resultados de la comprobación de la normalidad de los tres diseños de experimentos se muestran en: **Figura 35**, **Figura 36** y **Figura 37**.

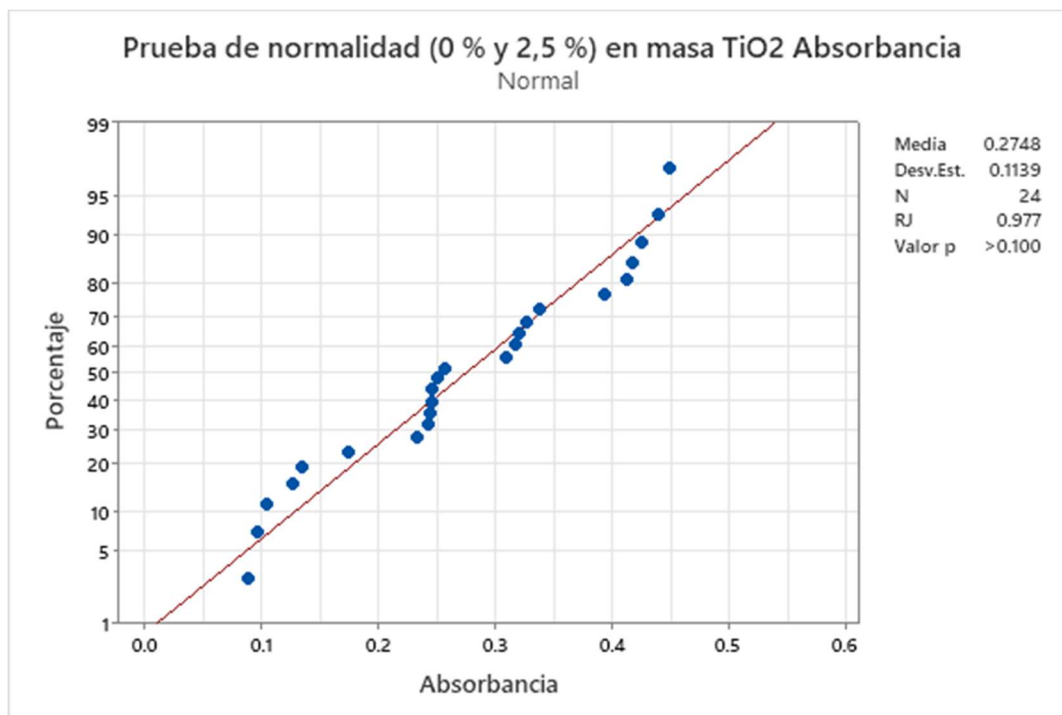


Figura 35. Prueba de normalidad del diseño de experimento que utiliza las concentraciones de (0 % y 2,5 %) en masa de TiO₂.

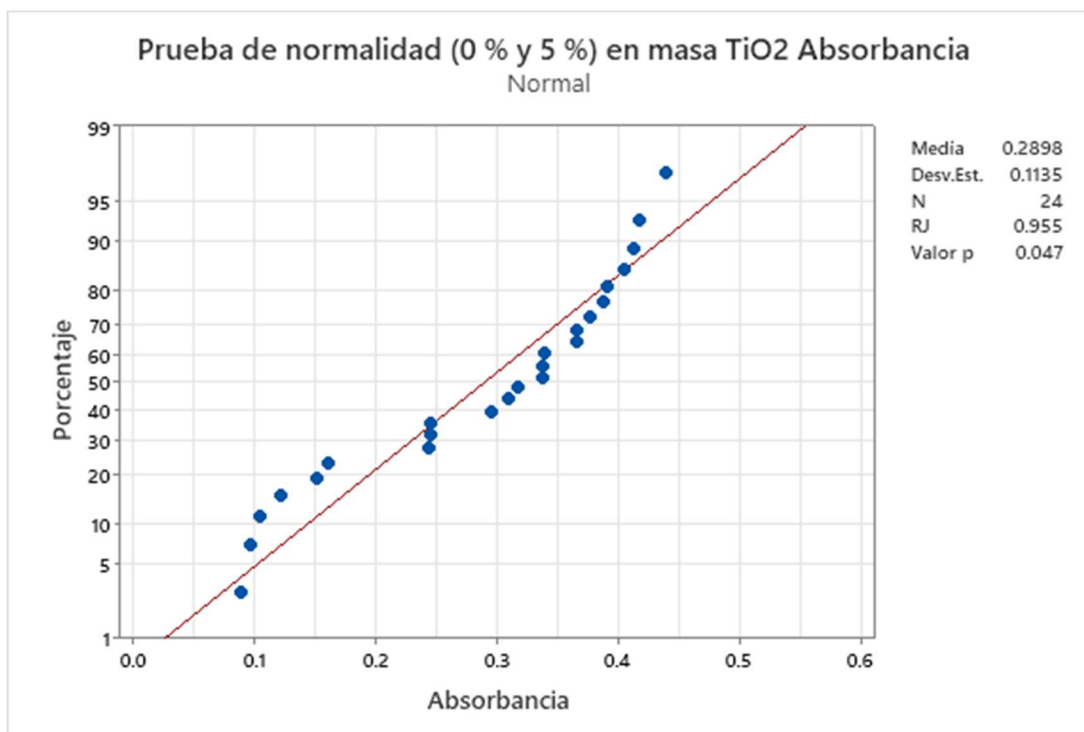


Figura 36. Prueba de normalidad del diseño de experimento que utiliza las concentraciones de (0 % y 5 %) en masa de TiO₂.

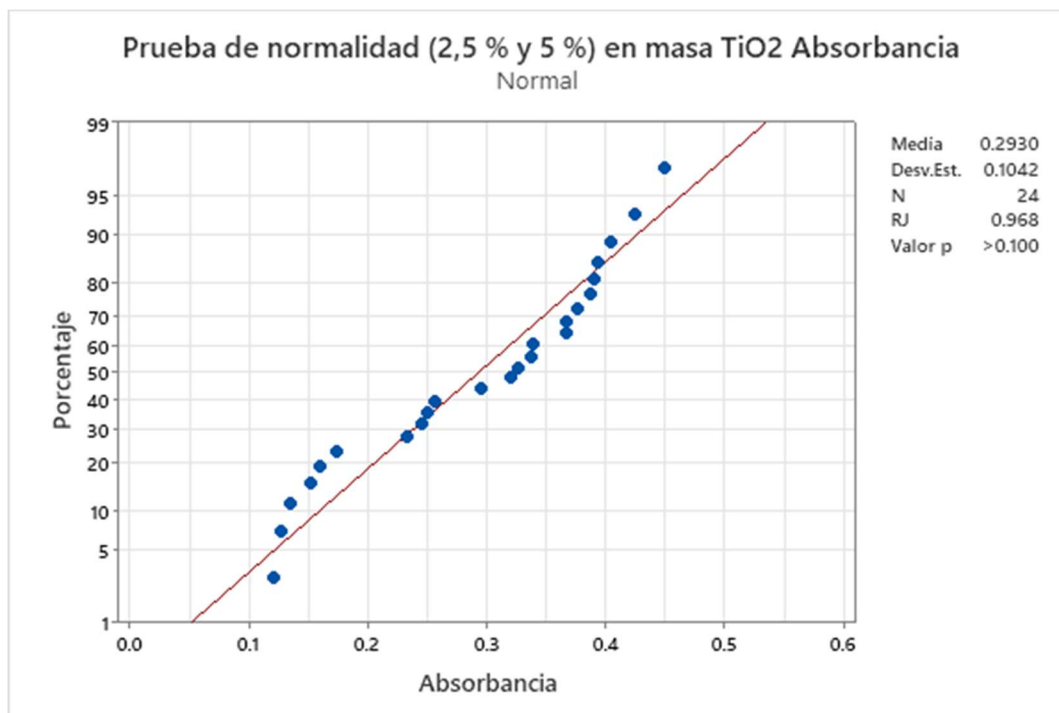


Figura 37. Prueba de normalidad del diseño de experimento que utiliza las concentraciones de (2,5 % y 5 %) en masa de TiO₂.

Como se logra observar en la **Figura 36** el valor de $p < \alpha$, por tanto, se retiene la hipótesis alternativa: la distribución de los datos no es normal.

Se utilizó la herramienta de Minitab[®] para ajustar los datos con la transformada de Johnson, el resultado se observa en la **Figura 38**.

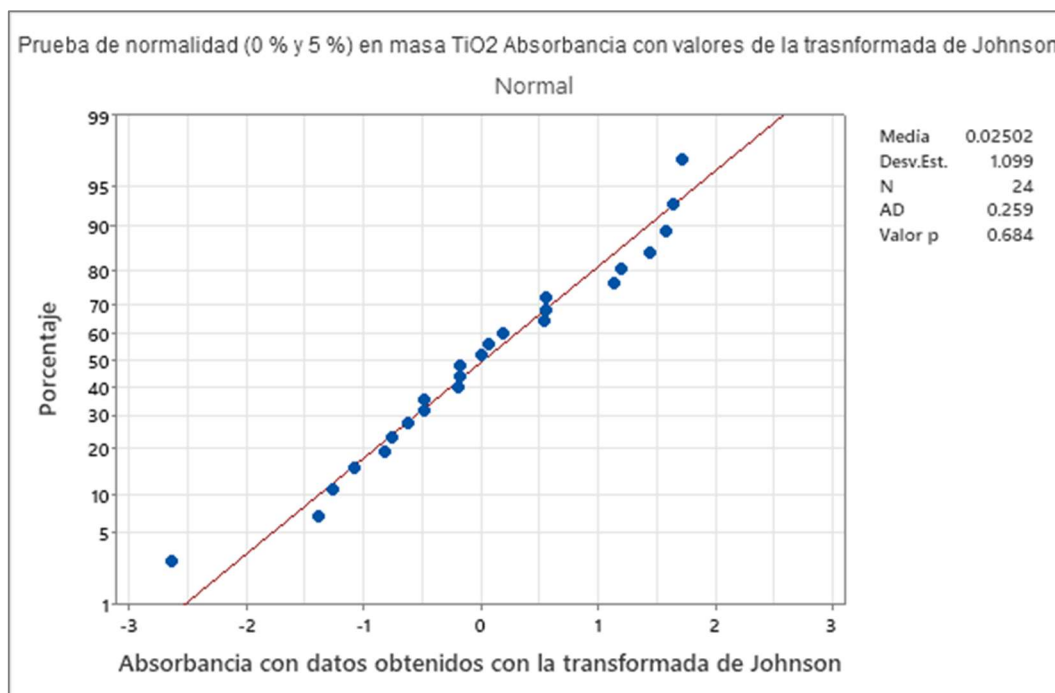


Figura 38. Prueba de normalidad utilizando los datos obtenidos con la transformada de Johnson. del diseño de experimento que utiliza las concentraciones de (0 % y 5 %) en masa de TiO₂.

Como se puede ver en la **Figura 38** el valor de $p > 0,05$ y por tanto se retiene H_0 la cual indica que los datos tienen una distribución normal, una vez comprobada la distribución normal de los datos se determinó por medio del análisis de varianza de Minitab[®], el efecto que estadísticamente es significativo en los resultados, los datos se muestran en las secciones 4.2.2.2., 4.2.2.3 y 4.2.2.4.

4.2.2.2. Análisis del diseño factorial 2³ utilizando (0 % y 2,5 %) en masa de TiO₂.

Por medio del software estadístico Minitab[®], se obtuvo el análisis de varianza de los datos, el resultado del análisis del primer diseño de experimento se muestra en la **Tabla 9**.

Tabla 9. Análisis de varianza de las muestras tratadas con (0 % y 2,5 %) en masa de TiO₂.

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	6	0,288270	0,048045	81,05	0,000
Lineal	3	0,273900	0,091300	154,03	0,000
Lámpara	1	0,125238	0,125238	211,28	0,000
Tiempo	1	0,148413	0,148413	250,38	0,000
Concentración	1	0,000249	0,000249	0,42	0,525
Interacciones de 2 términos	3	0,014370	0,004790	8,08	0,001
Lámpara*Tiempo	1	0,000200	0,000200	0,34	0,568
Lámpara*Concentración	1	0,002361	0,002361	3,98	0,062
Tiempo*Concentración	1	0,011809	0,011809	19,92	0,000
Error	17	0,010077	0,000593		
Falta de ajuste	1	0,001808	0,001808	3,50	0,080
Error puro	16	0,008269	0,000517		
Total	23	0,298347			

El análisis de este diseño de experimentos se realizó tomando en cuenta las mismas hipótesis que el diseño factorial de la sección 4.2.1.2.

De la **Tabla 9** se comprueba que los efectos en los cuales los valores de $p < \alpha$ (en donde se retiene H_a), son estadísticamente significativos sobre los resultados de la absorbancia.

Los tres factores estudiados: lámpara, concentración y tiempo, así como la interacción tiempo - concentración inciden significativamente en la disminución de la absorbancia ya que son los resultados en los cuales se muestra un $p < 0,05$, las respuestas de estas interacciones se muestran en la **Figura 39**.

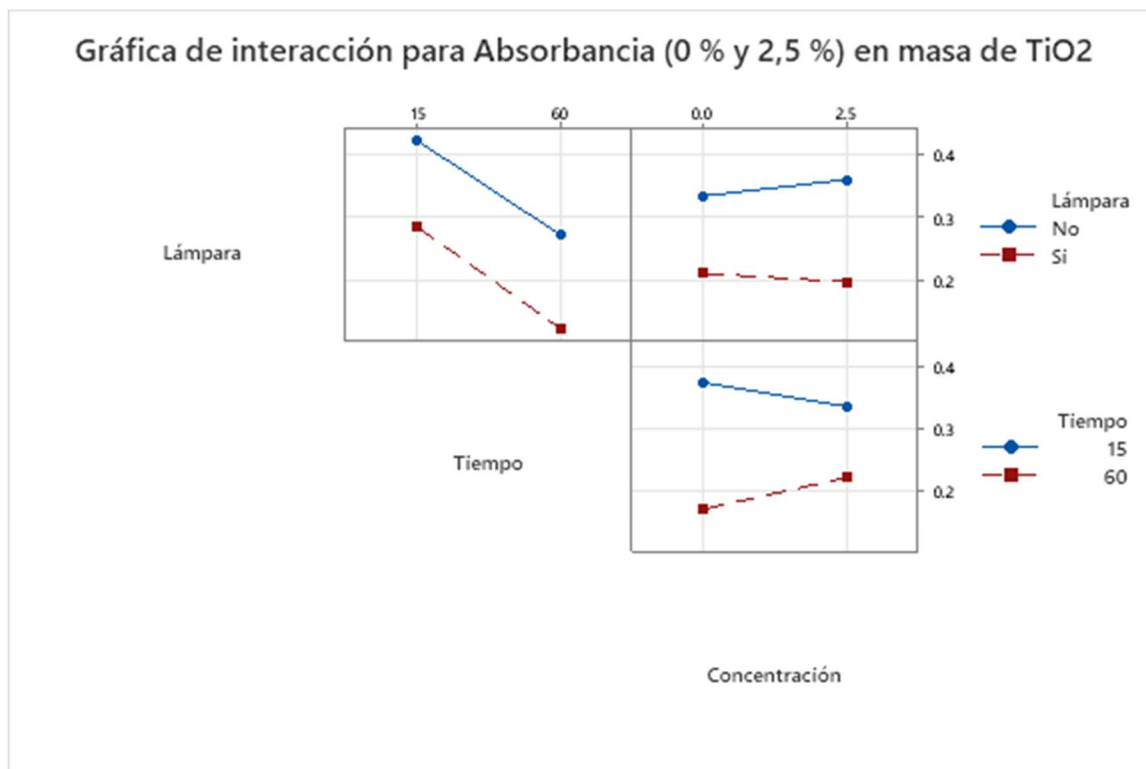


Figura 39. Gráfica de interacción para el diseño factorial 2^3 utilizando (0 % y 2,5 %) en masa de TiO₂.

En la **Figura 39** se puede comprobar los datos de la **Tabla 9** y que cuando las líneas son paralelas no hay interacción entre los factores, sin embargo, en la dupla tiempo - concentración sí existe interacción y este comportamiento se observó en la **Figura 30** y **Figura 34**. A los 15 minutos la disminución de la absorbancia es mayor cuando se utiliza 2,5 % en masa de TiO₂, posiblemente porque no se había llegado al equilibrio de los posibles efectos que podrían ocurrir: adsorción y fotocatalisis.

El comportamiento a los 60 minutos es inverso al que se observa a los 15 minutos ya que cuando no se adicionó TiO₂ se observó menor respuesta en la medición de la absorbancia, este efecto como se ha mencionado se podría deber a que el azul de metileno tiene mayor afinidad con el cemento y sus moléculas se adsorben sobre la superficie de este. A los 60 minutos cuando hay presencia de TiO₂ sus nanopartículas podrían provocar un bloqueo entre el azul de metileno y la superficie del cemento impidiendo su adsorción por esto cuando se utiliza 2,5 % de TiO₂ se observa una disminución de la absorbancia menor.

4.2.2.3. Análisis del diseño factorial 2³ utilizando (0 % y 5 %) en masa de TiO₂.

Por medio del software estadístico Minitab[®], se obtuvo el análisis de varianza de los datos obtenidos mediante la transformada de Johnson del segundo diseño de experimentos que utilizó el azul de metileno como componente orgánico, el resultado se muestra en la **Tabla 10**.

Tabla 10. Análisis de varianza de las muestras tratadas con (0 % y 5 %) en masa de TiO₂.

Fuente	GL	SC Sec.	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	6	24,5896	24,5896	4,0983	21,68	0,000
Lineal	3	22,6090	22,6090	7,5363	39,86	0,000
Lámpara	1	6,0173	6,0173	6,0173	31,83	0,000
Tiempo	1	16,4441	16,4441	16,4441	86,97	0,000
Concentración	1	0,1475	0,1475	0,1475	0,78	0,389
Interacciones de 2 términos	3	1,9806	1,9806	0,6602	3,49	0,039
Lámpara*Tiempo	1	0,2637	0,2637	0,2637	1,39	0,254
Lámpara*Concentración	1	1,0023	1,0023	1,0023	5,30	0,034
Tiempo*Concentración	1	0,7146	0,7146	0,7146	3,78	0,069
Error	17	3,2142	3,2142	0,1891		
Falta de ajuste	1	1,6249	1,6249	1,6249	16,36	0,001
Error puro	16	1,5893	1,5893	0,0993		
Total	23	27,8038				

Para el segundo diseño de experimentos utilizando azul de metileno se puede observar en la **Tabla 10** que los valores para $p < 0,05$ que corresponde a los valores estadísticamente significativos son: lámpara, tiempo y la interacción lámpara – concentración y por primera vez en este trabajo el factor de la concentración no es estadísticamente significativo.

Como se muestra en la **Figura 40** las líneas de las interacciones lámpara – tiempo y lámpara - concentración son más paralelas que las líneas de la dupla tiempo – concentración en donde se observa que sí existe interacción y que es estadísticamente significativa.

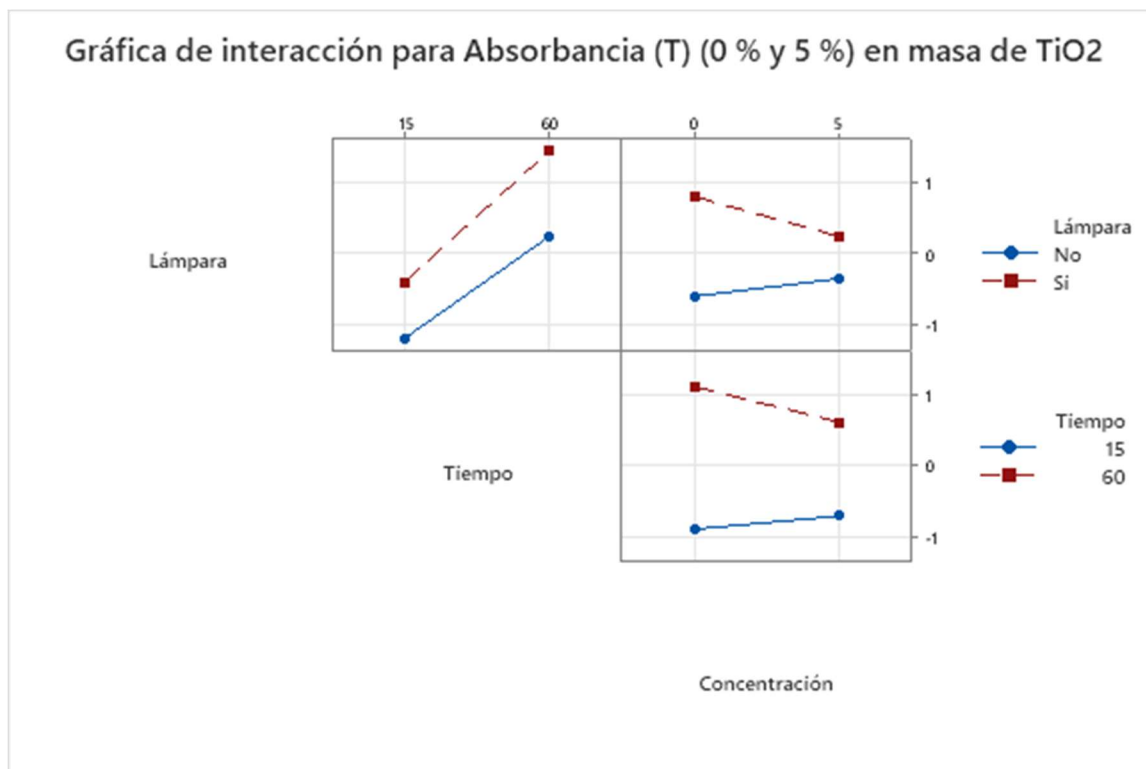


Figura 40. Gráfica de interacción para el diseño factorial 2^3 utilizando (0 % y 5 %) en masa de TiO₂.

En la gráfica de la **Figura 40** de la interacción tiempo - concentración que sí resultó ser estadísticamente significativa se puede observar que a los 60 minutos aumentar la concentración del TiO₂ sí favorece la disminución de la absorbancia, posiblemente al tener mayor concentración de TiO₂ que el diseño de experimentos anterior, el efecto de la fotocatalisis es mayor al posible efecto de la adsorción.

A los 15 minutos se observa que al aumentar la concentración de TiO₂ no se disminuye la absorbancia del azul de metileno, sino más bien el cemento al cual no se le adicionó TiO₂ tuvo mejores resultados lo cual muestra que el azul de metileno podría tener un comportamiento atípico, lo que sería consecuente con la situación que se ha expuesto y es que algún componente del cemento tiene afinidad sobre las moléculas del azul de metileno provocando su adsorción, como se muestra en la **Figura 31** con una mayor coloración que la **Figura 33**.

4.2.2.4. Análisis del diseño factorial 2³ utilizando (2,5 % y 5 %) en masa de TiO₂.

Por medio del software estadístico Minitab[®], se obtuvo el análisis de varianza de los datos obtenidos en el tercer diseño de experimentos que utilizó el azul de metileno como componente orgánico, el resultado se muestra en la **Tabla 11**.

Tabla 11. Análisis de varianza de las muestras tratadas con (2,5 % y 5 %) en masa de TiO₂.

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	6	0,222481	0,037080	23,27	0,000
Lineal	3	0,201191	0,067064	42,08	0,000
Lámpara	1	0,093675	0,093675	58,78	0,000
Tiempo	1	0,102138	0,102138	64,09	0,000
Concentración	1	0,005378	0,005378	3,37	0,084
Interacciones de 2 términos	3	0,021290	0,007097	4,45	0,018
Lámpara*Tiempo	1	0,010143	0,010143	6,37	0,022
Lámpara*Concentración	1	0,009296	0,009296	5,83	0,027
Tiempo*Concentración	1	0,001850	0,001850	1,16	0,296
Error	17	0,027091	0,001594		
Falta de ajuste	1	0,016660	0,016660	25,55	0,000
Error puro	16	0,010431	0,000652		
Total	23	0,249572			

El análisis de varianza del tercer diseño factorial estudiado utilizando el azul de metileno como componente orgánico muestra que al igual que con el diseño anterior la concentración no es un factor estadísticamente significativo tampoco la interacción tiempo – concentración como se muestra en la **Figura 30** y la **Figura 34**.

En la **Tabla 11** se observa que $p > 0,05$ en los resultados que no son significativos estadísticamente (tiempo - concentración y concentración), esto se puede deber a que, de los tres diseños de experimentos, este es el único en el que sí se dopa con nanopartículas de TiO₂ todas las muestras analizadas.

En la **Figura 41** la interacción lámpara – tiempo que sí es significativo estadísticamente, refleja que en presencia de la radiación ultravioleta se degrada más el azul de metileno a los 60 minutos que a los 15 minutos, lo cual indica que,

en este diseño de experimentos, sí podría prevalecer el efecto de la fotocátalisis sobre el otro efecto encontrado el cual podría ser el de adsorción.

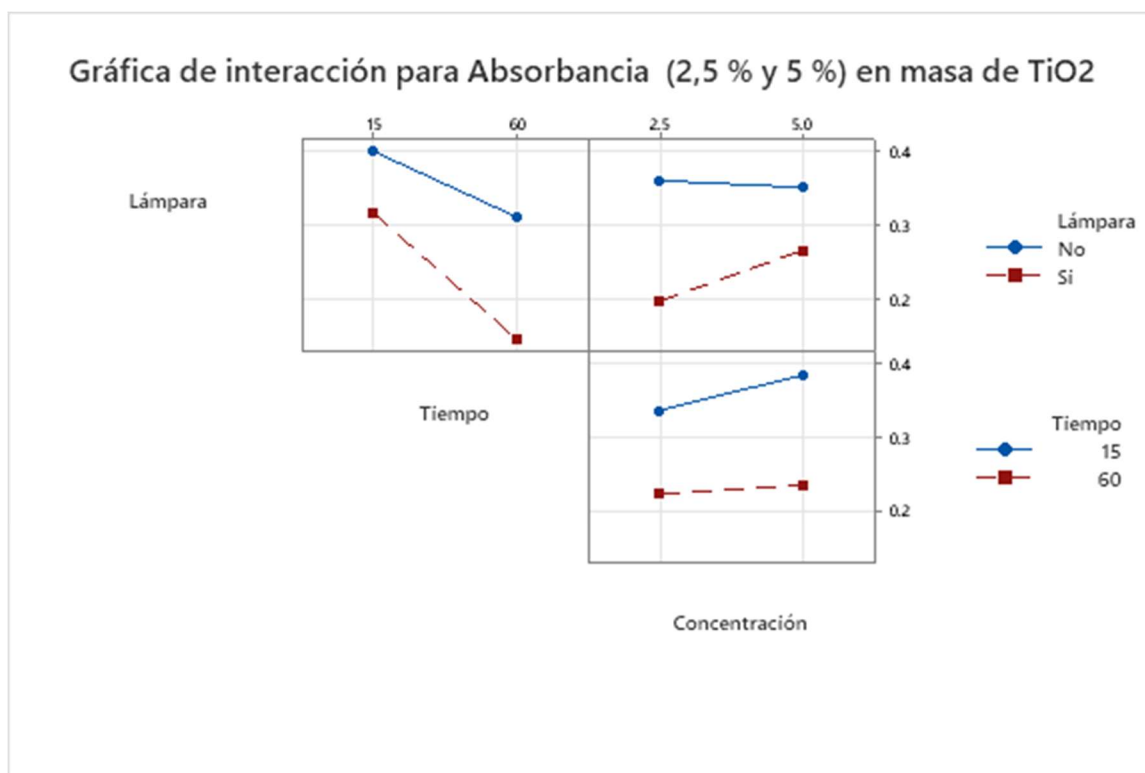


Figura 41. Gráfica de interacción para el diseño factorial 2^3 utilizando (2,5 % y 5 %) en masa de TiO₂.

Se observa que la otra dupla en donde existe interacción y qué si es significativo estadísticamente es el caso de lámpara – concentración. A los 15 minutos se muestra una leve pendiente que favorece el resultado sobre la disminución de la absorbancia al aumentar la concentración de TiO₂ en presencia de la radiación UV, este comportamiento se invierte en presencia de radiación UV, posiblemente porque las nanopartículas energizadas del TiO₂ ejercen mayor interferencia sobre el otro proceso que compite con la fotocátalisis. A mayor cantidad de nanopartículas, mayor obstaculización.

Dado que se encontró esta interacción entre el azul de metileno y el cemento, se puede concluir que el estudio de la rodamina muestra de una manera más eficiente la capacidad del cemento fotocatalítico dopado con nanopartículas de dióxido de titanio para degradar materia orgánica.

La eficacia del uso de TiO_2 para degradar compuestos orgánicos es reconocido en diferentes estudios, uno de ellos es el artículo de revisión publicado por Andrea Folli⁹³ (ver **Tabla 12**) en el cual se enumeran los compuestos que se han podido fotomineralizar con TiO_2 . Todo estos podrían ser candidatos promisorios para degradarlos con el cemento fotocatalítico estudiado en este proyecto.

Tabla 12. Compuestos orgánicos fotomineralizados con TiO_2 .

Clase	Ejemplos
Alcanos	Metano, isobutano, pentano, heptano, ciclohexano, parafina
Haloalcanos	Mono-, di-, tri- y tetraclorometano, tribromoetano, 1,1,1-trifluoro-2,2,2-tricloroetano
Alcoholes alifáticos	Metanol, etanol, alcohol isopropílico, glucosa, sacarosa
Ácidos carboxílicos alifáticos	Ácidos: fórmico, etanoico, dimetiletanoico, propanoico, oxálico
Alquenos	Propeno, ciclohexano
Haloalquenos	Percloroetano, i, 2-dicloroetano, I, I.2-tricloroetano
Aromáticos	Benceno, naftaleno
Haloaromáticos	Clorobenceno, 1,2-diclorobenceno, bromobenceno
Nitrohaloaromáticos	3,4-dicloronitrobenceno, dicloronitrobenceno
Fenoles	Fenol, hidroquinona, catecol, 4-metilcatecol, resorcinol, o-, m-, p-cresol
Halofenoles	2-, 3-, 4-clorofenol, pentaclorofenol, 4-fluorofenol. 3,4-difluorofenol
Ácidos carboxílicos aromáticos	Ácidos: benzoico, 4-aminobenzoico, ftálico, salicílico, m- y p hidroxibenzoico, clorohidroxibenzoico
Polímeros	Poliétileno, poli (cloruro de vinilo) (PVC)
Surfactantes	Dodecilsulfato de sodio (SDS), polietilenglicol, sodio dodecilsulfatosulfonato, trimetilfosfato, fosfato de tetrabutilamonio
Herbicidas	Viológeno de metilo, atrazina, prometrón, propetrina, Bentazon
Pesticidas	DDT, paratión, lindano
Colorantes	Azul de metileno. rodamina B, naranja de metilo

Según el estudio del laboratorio nacional de aguas ¹ publicado en el 2019, en Costa Rica el Bromacil es un contaminante que se ha encontrado en el acueducto de Veracruz de Pital de San Carlos en el 2017, en Santa Rita, y Santa Isabel de Río Cuarto de Grecia en el 2018, el cual podría ser eliminado con cemento fotocatalítico dopado con TiO_2 ya que es parte de la penúltima clasificación de la **Tabla 12**, así

como también se podría eliminar utilizando esta técnica el colorante encontrado en la Fuente de la Hispanidad en el 2017.

Como mezcla y debido a la posible interacción con el cemento no se puede garantizar una apropiada eliminación del azul de metileno, sin embargo, el cemento fotocatalítico sí es eficiente para reducir contaminantes bajo radiación proveniente de la lámpara UV.

4.3. Capacidad biocida del cemento fotocatalítico.

4.3.1. *Pseudomonas aeruginosa*

La capacidad biocida del cemento fotocatalítico sobre *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 14502 se midió al exponer la bacteria al efecto de este por 15 min, 45 min y 60 min, adicionalmente se determinó la capacidad biocida de la lámpara UV sobre la solución bacteriana de *P. aeruginosa*. Los resultados se muestran en la **Tabla 13**.

Tabla 13. Cuantificación de las unidades formadoras de colonias por mililitro de *P. aeruginosa* posterior al tratamiento con cemento fotocatalítico irradiado con lámpara UV.

Tiempo (min)	Tratamiento	Concentración en masa de TiO ₂		
		0%	2,5%	5%
0		5,4E+05	5,4E+05	5,4E+05
15	+C, +L	1,2E+05	6,2E+04	2,5E+02
45		2,5E+02	<10	<10
60		<10	<10	<10

Donde +C es utilización de cemento, +L es utilización de radiación UV proveniente de la lámpara.

De la **Tabla 13** se puede deducir que al aumentar la concentración de TiO₂, disminuye el tiempo para inactivar la bacteria completamente. A partir de los 15 min ya se empieza a apreciar una disminución significativa en la cantidad de bacterias *P. aeruginosa* en las muestras tratadas con cemento fotocatalítico, sin embargo, es hasta los 45 min que se logra disminuir completamente la cantidad de esta bacteria.

En la **Tabla 14** se logra apreciar el efecto que la radiación UV posee sobre la bacteria *Pseudomonas aeruginosa*.

Tabla 14. Cuantificación de las unidades formadoras de colonias por mililitro de *P. aeruginosa* posterior a la radiación con lámpara UV.

Tiempo (min)	Tratamiento	<i>P. aeruginosa</i>
0		5,35E+05
15	-C, +L	>1,50E+06
45		>1,50E+06
60		1,33E+04

Donde -C es ausencia de cemento, +L es la presencia de la radiación proveniente de la lámpara UV.

La eficiencia en el tratamiento se determinó por medio de la reducción logarítmica, la cual se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$\text{reducción logarítmica} = \log(t = 0) - \log(t = 60 \text{ min})$$

Con los datos de la **Tabla 14** se calcula la reducción logarítmica del tratamiento aplicando solamente radiación de la lámpara UV sobre *Pseudomonas aeruginosa*, se encontró la carga bacteriana baja en 1,6 logaritmos a los 60 minutos, por tanto, la radiación UV por sí sola no es un buen mecanismo para inactivar esta bacteria en menos de 1 hora.

4.3.2. *Escherichia coli*

Para determinar la capacidad biocida del cemento fotocatalítico sobre la bacteria *Escherichia coli* ATCC 25922 se expuso la bacteria igualmente a tres diferentes tiempos: 15 min, 45 min y 60 min los resultados se observan en la **Tabla 15**.

Tabla 15. Cuantificación de las unidades formadoras de colonias por mililitro de *E. coli* posterior al tratamiento con cemento fotocatalítico y radiación UV.

Tiempo (min)	Tratamiento	Concentración en masa de TiO ₂		
		0%	2,5%	5%
0		2,6E+05	2,6E+05	2,6E+05
15	+C, +L	15*	<10	<10
45		<10	<10	<10
60		<10	<10	<10

*Valor estimado

Donde +C es presencia de cemento, +L es la presencia de la radiación proveniente de la lámpara UV.

Como se observa en la **Tabla 15** cuando se utiliza cemento dopado con nanopartículas de TiO₂ a partir de los 15 minutos ya se observa una disminución considerable de UFC/mL.

Transcurridos los 60 min no se logra observar colonias de bacterias en las muestras tratadas con el cemento fotocatalítico e irradiadas con luz UV, por lo que se puede comprobar la eficiencia del 100 % en este tratamiento para la disminución de la bacteria *E. coli*.

Los resultados obtenidos en este experimento, muestran mayor capacidad de inactivación del cemento fotocatalítico que el expuesto en el estudio de Magdalena Janus y colaboradores¹⁵ quienes utilizaron radiación solar y llegaron a un resultado de 0 UFC/mL hasta los 90 minutos de irradiación, esto se podría explicar debido a que solamente el 4 % de la radiación visible corresponde a luz UV,^{94,95} la cual es la que posee la energía necesaria para generar el exitón.

Para determinar la eficiencia de este procedimiento, se determinó la capacidad biocida solamente de la lámpara UV, los resultados se muestran en la **Tabla 16**.

Tabla 16. Cuantificación de las unidades formadoras de colonias que determina la capacidad biocida de la lámpara UV sobre *E. coli*.

Tiempo (min)	Tratamiento	<i>E. coli</i>
0		2,60E+05
15	-C, +L	>1,50E+06
45		3,68E+04
60		5,00E+01

Donde -C es ausencia de cemento, +L es utilización de radiación proveniente de la lámpara UV.

Como se logra observar en la **Tabla 16** las UFC/mL disminuyen con el tiempo de exposición a la lámpara UV, siendo que se encontraron 50 UFC/mL a los 60 minutos de exposición aún cuando no se utilice cemento dopado con nanopartículas de TiO₂, esto es uno de los motivos por los cuales las lámparas UV son utilizadas en algunos centros médicos o laboratorios de ensayo para el control de bacterias y cuando se requiere cierto grado de inocuidad, sin embargo, para encontrar un número más bajo de UFC/mL, es preciso que transcurran más de 60 minutos. Estos resultados son similares al reportado por Verdier y colaboradores⁹⁶ sobre la capacidad de inactivación de la bacteria en mención por efecto de la radiación UV.

Comparando los resultados de la **Tabla 13** con los de la **Tabla 15** se puede observar que se requiere menos tiempo para inactivar *E. coli* utilizando cemento fotocatalítico dopado con nanopartículas de TiO₂ que *P. aeruginosa*. Mediante los valores mostrados en la **Tabla 14** y en la **Tabla 16** se concluye que la bacteria *P. aeruginosa* es más resistente a la radiación UV que la *E. coli*.

El tratamiento propuesto sobre las dos bacterias de estudio muestra desde los 45 minutos de exposición una disminución de UFC/mL, en donde se observa una eficiencia alrededor del 100 %, lo que convierte este experimento en un candidato idóneo para ser utilizado en procedimientos de saneamiento de agua.

Conclusiones y recomendaciones

La RhB es un buen referente de algunos contaminantes orgánicos, el tratamiento propuesto en este experimento mostró que a 60 minutos y a 5 % en masa de TiO_2 , se degrada 41 % de la rodamina B, se podría extender el tiempo de contacto entre la rodamina B y el cemento fotocatalítico para verificar si se obtiene una disminución de la absorbancia mayor.

Es importante realizar estudios posteriores a este trabajo para corroborar el efecto que provoca la disminución de la absorbancia del MB al estar en contacto con el cemento, evaluar el impacto de agregar TiO_2 y esclarecer la interferencia observada al irradiar las muestras con lámpara UV.

Debido a que no se contabilizaron bacterias posteriores al tratamiento propuesto en este trabajo, el procedimiento descrito que utiliza cemento fotocatalítico dopado con nanopartículas a 2,5 % en masa de TiO_2 y a 5 % en masa de TiO_2 irradiado con lámpara UV a 60 minutos de exposición, se puede utilizar para inactivarlas de manera eficiente.

Se debe realizar estudios para determinar el tiempo de desinfección efectivo para asegurar que no haya nuevo crecimiento bacteriano.

Bibliografía

1. Hidalgo, H. "Los recursos hídricos en Costa Rica: un enfoque estratégico." *Monografías del agua*. **447**, 202-218 (2012).
2. Morales, H. D. "Recurso Hídrico en Costa Rica." *Diagnóstico de los recursos hídricos en América Latina*. 220-253 (2015).
3. Mora, A. D. y Portuguez, B. C., "Agua para consumo humano y saneamiento en Costa Rica al 2020: Brechas en tiempo de pandemia." *Instituto Costarricense de Acueductos y Alcantarillados*. **55**, 1–28 (2021).
4. Organización Mundial de la Salud. (14 de junio de 2019). Agua. OMS Disponible en: <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/drinking-water> (Revisado por última vez 01/03/2022).
5. UNICEF. (2018). Día Mundial del Agua: 1.000 niños mueren cada día por falta de agua potable. UNICEF Disponible en: <https://www.unicef.es/noticia/dia-mundial-del-agua-1000-ninos-mueren-cada-dia-por-falta-de-agua-potable>. (Revisado por última vez 01/03/2022).
6. Kirschner, A. J. "The human right to water and sanitation." *Max Planck Yearb. United Nations Law Online* **15**, 445-487 (2019).
7. Qu, X., Alvarez, P. J. J. y Li, Q. "Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment." *Water Res.* **47**, 3931-3946 (2013).
8. Salamanca, E. "Tratamiento de aguas para el consumo humano." *Módulo Arquitectura CUC* **17**, 29-48 (2016).
9. Rengifo-Herrera, J.A., Rincon, A. G. y Pulgarin, C. "Waterborne *Escherichia Coli* inactivation by TiO₂ photoassisted processes: A Brief Overview." *Photocatalysis and Water Purification*. 295-309 (2013).
10. Gálvez, J. B., Rodríguez, S. M., Gasca, C. A. E., Erick, R. y Gelover, S. "Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea." 51-76 (1985).
11. Rincón, A.G., Giraldo, S. A. y Pulgarín C. "Desinfección de agua por fotocatalisis: Aspectos básicos." *Centro de Investigaciones en Catálisis, Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander* 203-226

12. Rojas-Higuera, N. *et al.* "Evaluación de tres métodos para la inactivación de coliformes y *Escherichia coli* presentes en agua residual doméstica, empleada para riego." *Univ. Sci.* **15**, 139-149 (2010).
13. Gulyas, H. "Solar heterogeneous photocatalytic oxidation for water and wastewater treatment: Problems and challenges." *J. Adv. Chem. Eng.* **4**, (2016).
14. Aminedi, R., Wadhwa, G., Das, N. Y Pal, B. "Shape-dependent bactericidal activity of TiO₂ for the killing of Gram-negative bacteria *Agrobacterium tumefaciens* under UV torch irradiation." *Environ. Sci. Pollut. Res.* **20**, 6521-6530 (2013).
15. Janus, M. *et al.* "Bacterial inactivation on concrete plates loaded with modified TiO₂ photocatalysts under visible light irradiation." *Molecules.* **24**, 3026 (2019).
16. Blake, D. M. "Bibliography of work on the photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air." *National Renewable Energy Laboratory.* 1-73 (1994).
17. Castiello, D. *et al.* "Treatment of tannery wastewaters using a photocatalytic process with nanomolecular materials." *Industrial Chemistry and Material Science, University of Pisa.* 2-5 (2003).
18. Helali, S. *et al.* "Solar photocatalysis: A green technology for *E. coli* contaminated water disinfection. Effect of concentration and different types of suspended catalyst." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* **276**, 31-40 (2013).
19. He, R., Huang, X., Zhang, J., Geng, Y. y Guo, H." Preparation and evaluation of exhaust-purifying cement concrete employing titanium dioxide." *Materials.* **12**, 1-13 (2019).
20. Abdel-Maksoud, Y. K., Imam, E. y Ramadan, A. R. "Sand supported TiO₂ photocatalyst in a tray photo-reactor for the removal of emerging contaminants in wastewater." *Catal. Today.* **313**, 55-62 (2018).
21. Litter, M. I. "Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems." *Appl. Catal. B Environ.* **23**, 89-114 (1999).
22. Friedmann, D., Mendive, C. y Bahnemann, D. "TiO₂ for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis." *Appl. Catal. B Environ.* **99**, 398-406 (2010).

23. Markov, S. L. & Vidaković, A. M. "Testing methods for antimicrobial activity of TiO₂ photocatalyst." *Acta Period. Technol.* **45**, 141-152 (2014).
24. Agrios, A. G. y Pichat, P. "State of the art and perspectives on materials and applications of photocatalysis over TiO₂." *J. Appl. Electrochem.* **35**, 655-663 (2005).
25. Pelaez, M. *et al.* "A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications." *Appl. Catal. B Environ.* **125**, 331-349 (2012).
26. Allen, N. S. *et al.* "Photocatalytic titania-based surfaces: Environmental benefits." *Polym. Degrad. Stab.* **93**, 1632-1646 (2008).
27. Ochoa, Y., Ortegón, Y., Vargas, M. y Rodríguez, P. J. E. "Síntesis de TiO₂, fase anatasa, por el método Pechini." *Rev. Latinoam. Metal. y Mater.* **1**, 931-937 (2009).
28. Zhang, J. y Nosaka, Y. "Mechanism of the OH radical generation in photocatalysis with TiO₂ of different crystalline types." *J. Phys. Chem. C.* **118**, 10824-10832 (2014).
29. Hasan, M. R., Zain, M. F. M., Hamid, R., Kaish, A. B. M. A. y Nahar, S. "A Comprehensive Study on Sustainable Photocatalytic Pervious Concrete for Storm Water Pollution Mitigation: A Review." *Mater. Today Proc.* **4**, 9773-9776 (2017).
30. Delnavaz, M., Ayati, B., Ganjidoust, H. y Sanjabi, S. "Application of concrete surfaces as a novel substrate for immobilization of TiO₂ nanopowder in photocatalytic treatment of phenolic water." *J. Environ. Heal. Sci. Eng.* **13**, 1-10 (2015).
31. Huang, Z. *et al.* "Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis." *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **130**, 163-170 (2000).
32. Baram, N. *et al.* "Enhanced inactivation of *E. coli*. bacteria using immobilized porous TiO₂ photoelectrocatalysis." *Electrochim.* **54**, 3381-3386 (2009).
33. Balasubramanian, G., Dionysiou, D. D., Suidan, M. T., Baudin, I. y Laîné, J. M. "Evaluating the activities of immobilized TiO₂ powder films for the photocatalytic degradation of organic contaminants in water." *Appl. Catal. B Environ.* **47**, 73-84 (2004).
34. Nakata, K. y Fujishima, A. "TiO₂ photocatalysis: Design and applications." *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **13**, 169-189 (2012).

35. Botta, C. *et al.* "TiO₂-based nanoparticles released in water from commercialized sunscreens in a life-cycle perspective: Structures and quantities." *Environ. Pollut.* **159**, 1543-1550 (2011).
36. Janus, M. *et al.* "Self-cleaning properties of cement plates loaded with N, C-modified TiO₂ photocatalysts." *Appl. Surf. Sci.* **330**, 200-206 (2015).
37. Frank, S. N. y Bard, A. J. "Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at TiO₂ powder." *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 303-304 (1976).
38. Matsunaga, T., Tomoda, R., Nakajima, T. y Wake, H. "Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders." *FEMS Microbiol. Lett.* **29**, 211-214 (1985).
39. Web of Science Analyze results. Disponible en: <https://www-webofscience-com.ezproxy.sibdi.ucr.ac.cr/wos/woscc/analyze-results/5f371697-c09d-43d6-9c43-f485d232cbe0-2682e8da>. (Revisado por última vez 28/02/2022)
40. Liu, G. *et al.* "Synthesis, characterization and photocatalytic evaluation of visible light-activated C-doped TiO₂ nanoparticles." *Nanotechnology* **23**, (2012).
41. Shen, S., Burton, M., Jobson, B. y Haselbach, L. "Pervious concrete with titanium dioxide as a photocatalyst compound for a greener urban road environment." *Constr. Build. Mater.* **35**, 874-883 (2012).
42. Kiwi, J., Rtimi, S., Sanjines, R. y Pulgarin, C. "TiO₂ and TiO₂-doped films able to kill bacteria by contact: New evidence for the dynamics of bacterial inactivation in the dark and under light irradiation." *Int. J. Photoenergy*. **2014**, 1-17 (2014).
43. Enríquez, J. M. H. *et al.* "Síntesis y caracterización de nanopartículas de N-TiO₂ - Anatasa." *Superf. y vacío* **21**, 1-5 (2008).
44. Ollis, D. F., Serpone, N. y Pelizzetti, E. "Destruction of water contaminants." *Environ. Sci. Technol.* **25**, 1522-1529 (1991).
45. Guo, S., Wu, Z. y Zhao, W. "TiO₂-based building materials: Above and beyond traditional applications." *Chinese Sci. Bull.* **54**, 1137-1142 (2009).
46. Etacheri, V., Di Valentin, C., Schneider, J., Bahnemann, D. y Pillai, S. C. "Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments." *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **25**, 1-29 (2015).

47. Jimenez-Relinque *et al.* "TiO₂ cement-based materials: Understanding optical properties and electronic band structure of complex matrices." *Catalysis today*. **1**, 1-6 (2010).
48. Petrella, A. *et al.* "Photocatalytic oxidation of organic micro-pollutants: Pilot plant investigation and mechanistic aspects of the degradation Reaction." *Chem. Eng. Commun.* **203**, 1298-1307 (2016).
49. Etacheri, V. *et al.* "A highly efficient TiO_{2-x}C_x nano-heterojunction photocatalyst for visible-light-induced antibacterial applications." *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **5**, 1663-1672 (2013).
50. Rezaee, A. *et al.* "Photocatalytic decomposition of gaseous toluene by TiO₂ nanoparticles coated on activated carbon." *Iran. J. Environ. Heal. Sci. Eng.* **5**, 305-310 (2008).
51. Fernando, L. *et al.* "La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales." *Rev. Lasallista Investig.* **1**, 83-92 (2004).
52. Gholami, N., Ghasemi, B., Anvaripour, B. y Jorfi, S. "Enhanced photocatalytic degradation of furfural and a real wastewater using UVC/TiO₂ nanoparticles immobilized on white concrete in a fixed-bed reactor." *J. Ind. Eng. Chem.* **62**, 291-301 (2018).
53. Dostanić, J. *et al.* "Preparation and photocatalytic properties of TiO₂ -P25 film prepared by spray pyrolysis method." *Appl. Surf. Sci.* **274**, 321-327 (2013).
54. Faraldos, M. *et al.* "Guía Práctica de la Fotocatalisis Aplicada a Infraestructuras Urbanas." *Congr. Nac. del Medio Ambient. Conama 2012* 1-77 (2012).
55. He, W. *et al.* "Composition directed generation of reactive oxygen species in irradiated mixed metal sulfides correlated with their photocatalytic activities." *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **7**, 16440-16449 (2015).
56. Matsunaga, T. *et al.* "Continuous-sterilization system that uses photo semiconductor powders." *Appl. Environ. Microbiol.* **54**, 1330-1333 (1988).
57. Podporska-Carroll, J. *et al.* "Antimicrobial properties of highly efficient photocatalytic TiO₂ nanotubes." *Applied Catalysis B: Environmental* 176-177, 70-75 (2015).

58. Sunada, K., Watanabe, T. y Hashimoto, K. "Studies on photokilling of bacteria on TiO₂ thin film." *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **156**, 227-233 (2003).
59. Gelover Santiago, Silvia; Montes Brito, A. "Eliminación de contaminantes orgánicos emergentes mediante fotocatalisis heterogénea con TiO₂, empleando luz solar." *Instituto mexicano de tecnología del agua* **31**, 1-43 (2014).
60. Ma, B., Li, H., Li, X., Mei, J. y Lv, Y. "Influence of nano-TiO₂ on physical and hydration characteristics of fly ash–cement systems." *Constr. Build. Mater.* **122**, 242-253 (2016).
61. Puthur, A. R. J. "Properties of Cement-Based Materials in the Presence of Nano and Microparticle Additives." *Georgia Institute of Technology* 1-212 (2013).
62. Khataee, A. R., Amani-Ghadim, A. R., Farajzade, M. R. y Ourang, O. V. "Photocatalytic activity of nanostructured TiO₂-modified white cement." *J. Exp. Nanosci.* **6**, 138-148 (2011).
63. Quagliarini, E., Bondioli, F., Goffredo, G. B., Cordoni, C. y Munafò, P. "Self-cleaning and depolluting stone surfaces: TiO₂ nanoparticles for limestone." *Constr. Build. Mater.* **37**, 51-57 (2012).
64. Binas, V., Papadaki, D., Maggos, T., Katsanaki, A. y Kiriakidis, G. "Study of innovative photocatalytic cement-based coatings: The effect of supporting materials." *Constr. Build. Mater.* **168**, 923-930 (2018).
65. Teixeira, K. P. *et al.* "The effect of curing temperature on the properties of cement pastes modified with TiO₂ nanoparticles". *Materials (Basel)*. **9**, 1-15 (2016).
66. Ma, B., Li, H., Mei, J., Li, X. y Chen, F. "Effects of nano-TiO₂ on the toughness and durability of a cement-based material." *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2015**, (2015).
67. Garger, M. y Marohn, E. "The use of titanium dioxide in concrete materials to filter." 1-8 (2018).
68. Yang, L., Hakki, A., Wang, F. y Macphee, D. E. "Photocatalyst efficiencies in concrete technology: The effect of photocatalyst placement." *Applied Catalysis B: Environmental*. **222**, 200-208 (2018).
69. Guo, M. Z., Li, J. S. y Poon, C. S. "Improved photocatalytic nitrogen oxides removal using recycled glass-nano-TiO₂ composites with NaOH pretreatment." *J. Clean. Prod.* **209**, 1095-1104 (2019).

70. Janus, M. *et al.* "Study of nitric oxide degradation properties of photoactive concrete containing nitrogen and/or carbon co-modified titanium dioxide - Preliminary findings." *Micro Nano Lett.* **11**, 231-235 (2016).
71. Asociación Ibérica de la Fotocatálisis. "Un complemento perfecto aplicable a las Infraestructuras verdes urbanas y periurbanas" *Entenza* **2**, 332-334 (2012)
72. Beeldens, A. "An environmentally friendly solution for air purification and self-cleaning effect: the application of TiO₂ as photocatalyst in concrete." *Proc. Transp. Res. Arena Eur.* 1-9 (2006).
73. Petronella, F., Truppi, A., Striccoli, M., Curri, M. L. y Comparelli, R. "Photocatalytic application of Ag/TiO₂ hybrid nanoparticles." *Noble Met. Oxide Hybrid Nanoparticles* 373-394 (2019).
74. Pérez-N. M *et al.* "The effect of TiO₂ doped photocatalytic nano-additives on the hydration and microstructure of Portland and high alumina cement." *Nanomaterials* **7**, 329-350 (2017).
75. Yuenyongsuwan, J., *et al.* "Hydration accelerator and photocatalyst of nano-titanium dioxide synthesized via the surfactant-assisted method in cement mortar." *Clem. Concr. Compos.* **96**, 182-193 (2019).
76. Wang, R. *et al.* "Light-induced amphiphilic surfaces." *Nature* **388**, 431-432 (1997).
77. American Concrete Institute. "Guide to external curing of concrete." ACI 36 (2016).
78. INTACO. (27/12//2020). "Hoja de datos sobre la seguridad del Pegamix." Disponible en: https://www.intaco.com/costa-rica/wp-content/uploads/sites/2/2020/10/sds_pegamix_multiuso_125.pdf (Revisado por última vez 01/03/2022).
79. INTACO. (27/12/2020). "Ficha técnica Pegamix ® Mortero instantáneo." Disponible en: https://www.intaco.com/costa-rica/wp-content/uploads/sites/2/2020/10/ft_pegamix_multiuso_125_525y40kg.pdf (Revisado por última vez 01/03/2022).
80. Holcim. "Ficha técnica del Cemento hidráulico para Construcción General." Disponible en:

https://www.holcim.cr/sites/costarica/files/atoms/files/fichas_tecnicas_nueva_fuerte.pdf (Revisado por última vez 01/03/2022).

81. Holcim. "Ficha técnica del Cemento Fuerte Max" Disponible en: https://www.holcim.cr/sites/costarica/files/atoms/files/ficha_tecnica_fuerte_max.pdf (Revisado por última vez 01/03/2022).

82. Xu, D. y Ma, H. "Degradation of rhodamine B in water by ultrasound-assisted TiO₂ photocatalysis." *J. Clean. Prod.* **313**, 1-7 (2021).

83. Chirra, S. *et al.* "Rapid synthesis of a novel nano-crystalline mesoporous faujasite type metal-organic framework, ZIF-8 catalyst, its detailed characterization, and NaBH₄ assisted, enhanced catalytic Rhodamine B degradation." *Mater. Today Commun.* **26**, 1-11 (2021).

84. Liu, P., Zhong, D., Xu, Y., Zhong, N. & He, G. "Co/Fe co-doped porous graphite carbon derived from the metal-organic framework for micro electrolysis-Fenton catalytic degradation of Rhodamine B." *J. Environ. Chem. Eng.* **9**, 1-31 (2021).

85. Akinbami, O. *et al.* "Lead-free Rudorffite-type Cs₃Bi₂Br₉ nanoparticles for photocatalytic degradation of rhodamine B and methylene blue." *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **419**, 1-11 (2021).

86. Feng, S. *et al.* "Photocatalytic performances and durability of TiO₂/cement composites prepared by a smear method for organic wastewater degradation." *Ceram. Int.* **45**, 23061-23069 (2019).

87. Feng, S. *et al.* "Photocatalytic properties, mechanical strength and durability of TiO₂/cement composites prepared by a spraying method for removal of organic pollutants." *Chemosphere* **254**, 1-12 (2020).

88. Gomathi Devi, L. y Mohan Reddy, K. "Enhanced photocatalytic activity of silver metalized TiO₂ particles in the degradation of an azo dye methyl orange: Characterization and activity at different pH values." *Appl. Surf. Sci.* **256**, 3116-3121 (2010).

89. Pei, C., Zhu, J. H. y Xing, F. "Photocatalytic property of cement mortars coated with graphene/TiO₂ nanocomposites synthesized via sol-gel assisted electrospray method." *J. Clean. Prod.* **279**, 1-12 (2021).

90. Rodríguez, J. (2022). Desarrollo de un mortero de cemento hidráulico dopado con TiO₂ que permite eliminar fotocatalíticamente moléculas que se utilizan como modelo para la eliminación de humo ambiental. [Tesis de licenciatura no publicada]. Universidad de Costa Rica
91. Jiang, D., Zhao, H., Zhang, S. y John, R. "Characterization of photo electrocatalytic processes at nano porous TiO₂ film electrodes: Photocatalytic oxidation of Glucose." *J. Phys. Chem. B.* **107**, 12774-12780 (2003).
92. Gelover, S. *et al.* "A practical demonstration of water disinfection using TiO₂ films and sunlight." *Water Res.* **40**, 3274-3280 (2006).
93. Folli, A. "TiO₂ photocatalysis in Portland cement systems: fundamentals of self-cleaning effect and air pollution mitigation." *Department of the Chemistry University of Aberdeen.* 1-9 (2010).
94. Rizzo, L. "Inactivation and injury of total coliform bacteria after primary disinfection of drinking water by TiO₂ photocatalysis." *J. Hazard. Mater.* **165**, 48-51 (2009).
95. Rengifo-Herrera, J. A. *et al.* "Escherichia coli inactivation by N, S co-doped commercial TiO₂ powders under UV and visible light." *Appl. Catal. B Environ.* **84**, 448-456 (2008).
96. Verdier, T. *et al.* "Antibacterial activity of TiO₂ photocatalyst alone or in coatings on *E. coli*: The influence of methodological aspects." *Coatings* **4**, 670-686 (2014).

