

**INFLUENCIA DE LA PLATA COMO DOPANTE DEL TiO₂ EN PROCESOS
FOTOCATALÍTICOS**

DIANA MARCELA GÓMEZ ALDANA

LILIANA MARITHZA MORENO ALMEIDA



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2010

**INFLUENCIA DE LA PLATA COMO DOPANTE DEL TiO₂ EN PROCESOS
FOTOCATALÍTICOS**

**DIANA MARCELA GÓMEZ ALDANA
LILIANA MARITHZA MORENO ALMEIDA**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de:
Ingeniero Químico**

Director

Prof. SONIA AZUCENA GIRALDO DUARTE

Co-director

Prof. ARISTÓBULO CENTENO HURTADO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2010

DEDICATORIA

La realización de este proyecto la dedico a Dios por mostrarme el camino que hoy me conduce al logro de una de mis metas.

A mi madre y padre por su gran apoyo, afecto y firmeza en la construcción de este sueño el cual no hubiera sido posible sin su respaldo.

A mis hermanos por el cariño que me han brindado, por su confianza y por compartir conmigo este logro.

A mi familia gracias por su estímulo incansable.

A mis compañeros y profesores, por sus enseñanzas y el apoyo brindado para seguir adelante.

Diana Marcela Gómez Aldana

DEDICATORIA

A Dios por darme el maravilloso privilegio de vivir.

A la memoria de mi madre, quien con su ejemplo me enseñó el amor incondicional, la dedicación y la perseverancia por alcanzar las metas propuestas.

A mi tía Adela que ha sido motor y centro de gravedad en muchos momentos de mi vida.

A mi Papá por ser la persona que me enseñó con su ejemplo el valor de hacer las cosas con el mayor esmero para lograr las metas.

A mis hermanas Janeth y Diana por el cariño que me han brindado, por su confianza, su apoyo incondicional y por compartir conmigo este logro.

A la princesa de la casa por alegrar cada momento de mi vida con sus ocurrencias.

A todos mis amigos, por que ustedes han sido parte de mi vida, su compañía y amistad han hecho de estos años una experiencia más agradable.

Liliana Marihza Moreno

AGRADECIMIENTOS

Este proyecto fue gracias a la financiación de COLCIENCIAS.

A la universidad Industrial de Santander, en especial a la Escuela de Ingeniería Química por su formación y capacitación brindada.

A los profesores Sonia Azucena Giraldo y Aristóbulo Centeno por su constante guía y por sus valiosos aportes a esta investigación.

A todos los miembros del CICAT por su apoyo y colaboración prestada durante el desarrollo de este trabajo, en especial al estudiante de Doctorado Camilo Andrés Castro por su apoyo y orientación en el desarrollo de este proyecto y a la estudiante de Maestría Andrea Liliana Moreno que nos ha transmitido su pasión por la investigación y por su colaboración constante.

A todas aquellas personas que de una u otra forma colaboraron o participaron en la realización de esta investigación, hacemos extensivo nuestro más sincero agradecimiento.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	17
1. MARCO TEÓRICO.....	19
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	25
2.1. SÍNTESIS DE LOS FOTOCATALIZADORES	25
2.1.1. Materiales y Reactivos.....	25
2.1.2. Método de Síntesis sol-gel.....	25
2.1.3. Método de Síntesis hidrotérmico.....	26
2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES.....	27
2.3. EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA.....	27
2.3.1. Degradación fotocatalítica del Orange II con TiO ₂ dopado con Ag.....	27
2.3.2. Desinfección fotocatalítica de la <i>E. coli</i> con TiO ₂ dopado con Ag.....	28
2.3.2.1. Cultivo de la <i>E. Coli</i> ATCC 11229.....	28
2.3.2.2. Reacción de fotodesinfección de <i>E. coli</i>	29
2.3.3. Determinación de iones de Ag en el efluente tratado	30
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	31
3.1. ANÁLISIS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE NITRÓGENO	31
3.2. EVALUACIÓN DE LAS ACTIVIDADES FOTOCATALÍTICAS DE TiO ₂ DOPADO CON Ag EN LA DEGRADACIÓN DE ORANGE II.....	32

3.2.1. Catalizadores TiO ₂ -Ag sintetizados por el método sol-gel.....	32
3.2.2. Catalizadores TiO ₂ -Ag sintetizados por el método hidrotérmico.....	33
3.2.3. Comparación de la fotoactividad de TiO ₂ -Ag sintetizado por método hidrotérmico y sol-gel.....	36
3.3. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE TiO ₂ DOPADO CON Ag EN LA DESINFECCIÓN DE AGUA INFECTADA CON <i>E. coli</i>	38
CONCLUSIONES.....	41
RECOMENDACIONES.....	42
BIBLIOGRAFIA.....	43
APENDICES.....	47

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
<i>Figura 1.</i> Esquema de procesos redox que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación.....	21
<i>Figura 2.</i> Esquema de degradación fotocatalítica en solución acuosa del TiO ₂ dopado con plata bajo irradiación UV-A.....	23
<i>Figura 3.</i> Degradación de Orange II (30 ppm) a 90 min de irradiación, con los catalizadores TiO ₂ -Ag sintetizado por el método sol-gel.....	23
<i>Figura 4.</i> Degradación de Orange II (30 ppm) a 90 min de irradiación, con los catalizadores TiO ₂ -Ag sintetizado por el método hidrotérmico.....	34
<i>Figura 5.</i> Adsorción de Orange II por acción de los catalizadores Ag(3) HT, Ag(3)SG y TiO ₂ P-25 antes de la reacción	36
<i>Figura 6.</i> Degradación del Orange II a 90 min de iluminación por TiO ₂ sin modificar y TiO ₂ modificado con Ag sintetizados por el método sol-gel e hidrotérmico.....	37
<i>Figura 7.</i> Comportamiento de la <i>E coli</i> ATCC 11229 utilizando los catalizadores Ag(3)SG, SG y TiO ₂ P-25.....	38

LISTA DE TABLAS

	Pág.
<i>Tabla 1.</i> Propiedades texturales de los catalizadores preparados.....	32
<i>Tabla 2.</i> Inactivación de la <i>E. Coli</i> ATCC 11229 bajo irradiación con Ag(3)SG y SG.....	40

APENDICES

	Pág.
APENDICE A. CURVA DE CALIBRACIÓN POR ESPECTROFOTOMETRÍA DE UV-VIS DEL ORANGE II.....	47
APENDICE B. DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN.....	48
APENCIDE C. REACCIÓN FOTOCATALÍTICA APLICADA A LA SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES EN PRESENCIA O AUSENCIA DE LUZ.....	49
APENCIDE D. ISOTERMAS DE ADSORSIÓN-DESORCIÓN DE N ₂	50

RESUMEN

TITULO: INFLUENCIA DE LA PLATA COMO DOPANTE DEL TiO₂ EN PROCESOS FOTOCATALÍTICOS *

AUTORES: DIANA MARCELA GÓMEZ ALDANA, LILIANA MARITHZA MORENO ALMEIDA **

PALABRAS CLAVES: Fotocatálisis heterogénea, TiO₂-Ag, síntesis sol-gel, síntesis hidrotérmico, *E. coli*.

En el presente trabajo de investigación se modificó el Dióxido de titanio (TiO₂) dopándolo con el metal plata (Ag), mediante dos métodos de síntesis en fase líquida, sol-gel e hidrotérmico con concentraciones de 3% y 5 % en peso de plata (Ag). Los fotocatalizadores de TiO₂ dopados con diferentes concentraciones de plata obtenidos por los diferentes métodos de síntesis, se les analizó su fotoactividad en medio acuoso en la degradación del colorante de tipo azo Naranja II y en la inactivación del microorganismo modelo *Escherichia coli* (*E. coli*).

Los resultados evidencian que el método sol-gel conduce a la obtención de fotocatalizadores con mejor desempeño en la degradación del contaminante azo Naranja II debido posiblemente a que este método de síntesis permite más fácil la introducción del metal plata, inhibiendo la recombinación de las cargas fotogeneradas (electrón-hueco); y a la mayor transferencia de electrones fotoexcitados de la molécula del colorante azo Naranja II a la banda de conducción del catalizador. La actividad de fotodesinfección de la bacteria *Escherichia coli* con el Dióxido de Titanio dopado con plata probablemente se debe a: i) el efecto bactericida del ion plata (Ag⁺) capaz de inhibir el crecimiento de las bacterias incluso en ausencia de la radiación y ii) los radicales oxidantes generados durante la irradiación del dióxido de titanio (TiO₂).

*Proyecto de Grado

**Facultad de Ing. Físico-Químicas. Escuela de Ing. Química.
Prof. Sonia A. Giraldo. Prof. Aristóbulo Centeno

ABSTRACT

TITLE: INFLUENCE OF SILVER AS DOPING AGENT OF TiO₂ IN PHOTOCATALYTIC PROCESSES

AUTHORS: DIANA MARCELA GÓMEZ ALDANA, LILIANA MARITHZA MORENO ALMEIDA **

KEYWORDS: Heterogenic Photocatalysis, TiO₂-Ag, sol-gel synthesis, hidrothermal synthesis, *E. coli*.

In the present research paper, the titanium dioxide (TiO₂) was modified by silver metal (Ag) doping through two liquid phase synthesis methods, sol-gel and hydrothermal synthesis with concentrations of 3% and 5% by weight of silver. The photocatalysts TiO₂ doped with the different silver concentrations obtained by the different synthesis methods photoactivity analysis was run through by aqueous medium in the degradation of the dye azo Orange II type and the inactivation of the model microorganism *Escherichia coli* (*E. coli*).

The results showed that the sol-gel method synthesis leads to obtaining better photocatalyst performance in the degradation of the dye azo Orange II pollutant, since this method synthesis allows a more easily introduction of the silver metal, inhibiting photogenerated charges (electron-hole) recombination and greater transfer of photoexcited electrons of the dye molecule azo Orange II to the catalyst conduction band. The photodisinfection activity of the model microorganism *Escherichia coli* (*E. coli*) with doped titanium dioxide with the metal silver probably is because: i) The bactericide effect of the silver ion (Ag⁺), which is able to inhibit the growth of the bacteria even in absence of radiation and ii) The oxidizing radicals generated during the radiation of the titanium dioxide TiO₂.

*Degree Project

**Physical-Chemical school of Engineering.

Prof. Sonia A. Giraldo. Prof. Aristóbulo Centeno

INTRODUCCIÓN

Los tratamientos convencionales o tecnologías de oxidación para la desinfección del agua como la cloración y ozonización han sido utilizados tradicionalmente. Sin embargo, varios problemas han surgido con respecto a estos tratamientos, debido principalmente a la formación de sustancias tóxicas tales como trihalometanos (THMs) y ácidos haloacéticos (HAAs), productos de la reacción entre la materia orgánica y los iones haluros; esto ha empujado hacia la búsqueda y la utilización de nuevos métodos para la desinfección o potabilización del agua [1,2].

Tecnologías novedosas, como los Procesos de Oxidación Avanzada (PAOs), pueden abrir una ventana para resolver estos problemas [1]. Estas técnicas se caracterizan porque con ellas se forman radicales altamente reactivos como el hidroxilo ($\cdot OH$), hidroperóxido ($HO_2\cdot$), superóxido ($O_2\cdot$), y en cantidades menores el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) que son útiles para la degradación de materia orgánica y microorganismos. Entre estos radicales, el hidroxilo ($\cdot OH$) tiene el potencial de oxidación más alto, por lo que puede producir una rápida degradación del contaminante [3-5]. Dentro de estas técnicas se encuentra la fotocatalisis heterogénea con el TiO_2 ; que es un semiconductor de ancho de banda (3.2 eV) que bajo iluminación genera pares electrón-hueco implicados en reacciones de oxido-reducción donde se producen tales radicales oxidantes [1,6-8].

Uno de los principales inconvenientes de la fotocatalisis heterogénea con el TiO_2 son la rápida recombinación del par fotogenerado ($e_{BC}-h^+_{BV}$) que inhibe los procesos redox, y la alta banda de energía del semiconductor que limita la absorción de la luz en un rango del 3-5 % del espectro solar [2, 5-10]. Estas

limitaciones pueden ser mejoradas mediante la modificación de la estructura electrónica del semiconductor con metales, proceso conocido como dopado [5,9].

Generalmente, entre las especies metálicas incorporadas en la red cristalina del TiO_2 , la plata ha mostrado una mejora en la separación de cargas electrón-hueco ($e^-_{\text{BC}}-h^+_{\text{BV}}$) ampliando el espectro de absorción de luz en la región visible [1,2,6,8]. Además de eso, el poder bactericida de los iones de plata hace que los materiales Ag/TiO_2 sean atractivos en aplicaciones de desinfección fotocatalítica. Esto se confirma por el aumento en la inactivación fotocatalítica de microorganismos reportado por varios grupos de investigación que han trabajado en las propiedades catalíticas de este material [1, 2,6-11].

En este proyecto de investigación se modificó el TiO_2 dopándolo con plata, mediante dos métodos de síntesis en fase líquida, sol-gel e hidrotérmico con concentraciones de 3 y 5 % en peso de Ag. Se les analizó su fotoactividad en la degradación en solución acuosa de Orange II y la inactivación de la *E. coli*.

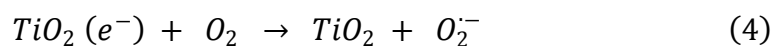
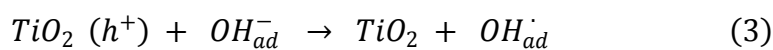
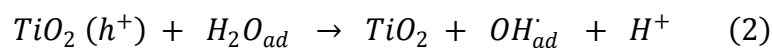
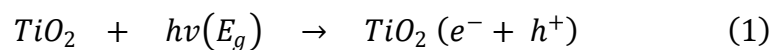
1. MARCO TEÓRICO

La fotocatalisis heterogénea es un proceso fotoquímico que hace parte de las nuevas Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAO's) [13]. Dicha tecnología se basa en la utilización de un material semiconductor como catalizador, el cual es activado por la luz para generar reacciones de óxido-reducción, en los cuales se da lugar a especies tales como los radicales hidroxilos ($\text{OH}\bullet$), que son poderosos agentes oxidantes no selectivos que permiten degradar una amplia gama de contaminantes orgánicos, como también desactivar bacterias y virus [8,10-11, 14].

El semiconductor (SC) más utilizado como fotocatalizador en la oxidación de compuestos orgánicos variados y en la degradación de bacterias es el dióxido de titanio (TiO_2), que es un material relativamente barato, química y biológicamente inerte y resistente a la fotocorrosión [14]. Entre los diferentes métodos para obtener el TiO_2 , la síntesis en fase líquida es la más conveniente y utilizada, ya que se pueden obtener materiales homogéneos, con un mayor control de la estequiometría y facilita la inserción de metales. Dos de los métodos en fase líquida son el método de síntesis hidrotérmica y sol-gel. La cantidad de H_2O determina el método de síntesis; cantidades cercanas a la estequiometrica en la hidrólisis conducen a la formación del gel en el método sol-gel, y mayores cantidades conducen a una suspensión de partículas de TiO_2 , que es el caso del método hidrotérmico [5].

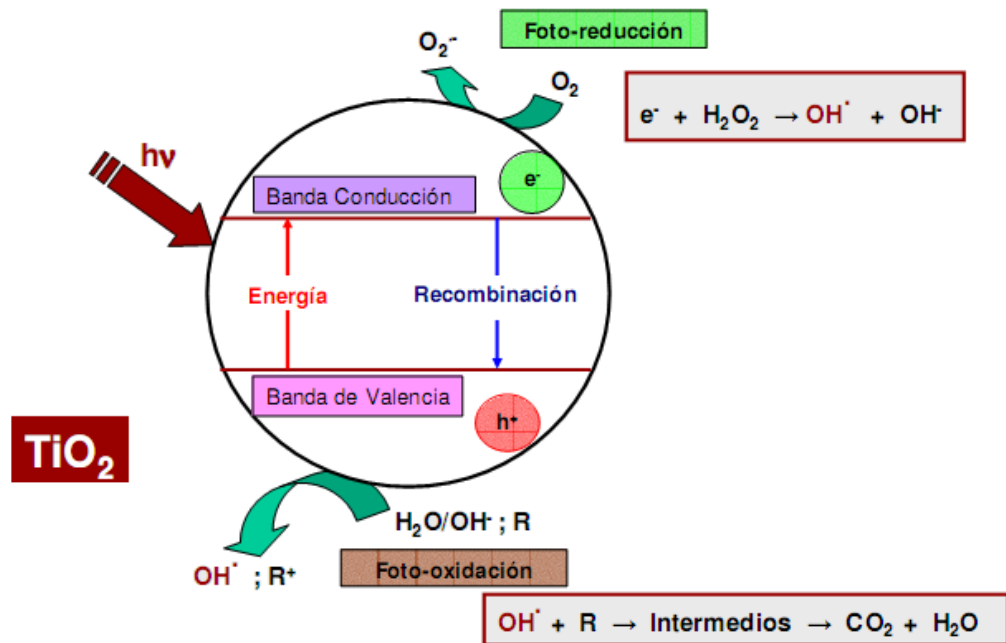
El TiO_2 tiene una brecha energética E_g entre la banda de conducción (BC), y banda de valencia (BV) de 3,0 a 3,2 eV, por lo que absorbe radiación con longitud de onda del rango ultravioleta A (300-400 nm), limitando la absorción de la luz aproximadamente a un 3 - 5% del espectro de la radiación solar [2, 5, 9].

El mecanismo fotocatalítico más aceptado para explicar la degradación de contaminantes orgánicos en soluciones acuosas se representa en la Figura 1, en el cual se aprovecha la capacidad del TiO_2 de producir radicales oxidantes al ser irradiado con luz ultravioleta UV. Cuando el TiO_2 es iluminado con fotones cuya energía es igual o superior a la de la energía del *bandgap* E_g ($h\nu = E_g$), ocurre una absorción de estos fotones y una creación dentro del conjunto de pares electrón-hueco (Ec. 1). El electrón (e^-_{bc}) de la BV es promovido hacia la BC dejando una vacante de carga positiva conocida como hueco (h^+_{bv}). Estas cargas fotogeneradas pueden migrar a través de la superficie del catalizador, donde inician reacciones de óxido-reducción. Los huecos fotogenerados dan lugar a las reacciones de foto-oxidación, mientras que los electrones de la banda de conducción dan lugar a las reacciones de foto-reducción. Los huecos fotogenerados reaccionan con el agua (Ec. 2) o con iones hidroxilo OH^- (Ec. 3), produciendo el radical OH^\bullet , que se encarga de los proceso de oxidación [5,14-17]. Por otro lado, los electrones (e^-) pueden generar radicales OH^\bullet al reaccionar con oxígeno molecular para generar el radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) que también puede actuar en la oxidación de materia orgánica y de bacterias (Ec. 4) [15].



Los contaminantes orgánicos adsorbidos en la superficie de las partículas del TiO_2 , son oxidados por los radicales OH^\bullet , formando productos intermedios, si el tiempo de tratamiento es adecuado, se puede alcanzar la mineralización completa [5,15].

Figura 1. Esquema de procesos redox que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación



Fuente. CLEMENTE, Jaime Pey. Aplicación de procesos de oxidación avanzada (fotocatálisis solar) para tratamiento y reutilización de efluentes textiles [Tesis de grado]. Valencia. Universidad Politécnica de Valencia. Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, 2008.

Sin embargo, la eficiencia de los fotocatalizadores disminuye porque los pares fotogenerados $e^-_{BC}-h^+_{BV}$ que no alcanzan a reaccionar con las especies adsorbidas en la superficie, causan la recombinación electrón-hueco evitando que puedan implicarse en las reacciones redox, que conllevan a la formación de especies oxidantes [2, 5-12, 26].

Con el fin de superar las limitaciones del TiO_2 como fotocatalizador, numerosos estudios han sido realizados recientemente para atacar el problema de la recombinación. Se ha propuesto la modificación de la estructura electrónica del TiO_2 usando metales de transición como Ag, Au, Pt y Pd (proceso conocido

como dopado) que actúan como una trampa de electrones e^-_{bc} . Choi *et al.* [18] realizó un estudio sistemático con 21 metales de transición encontrando que estos iones pueden expandir la respuesta del TiO_2 al rango visible del espectro lo que aumenta la capacidad de absorción de un 50% del espectro no aprovechado que corresponde a la luz visible. La razón es que la incorporación de estos metales dentro de la matriz del TiO_2 genera nuevos niveles de energía dentro de la E_g . De esta forma, más pares $e^-_{bc} - h^+_{bv}$ son fotogenerados por otros fotones de menor energía a la E_g del TiO_2 , ya que las longitudes de onda del rango visible son menos energéticas que aquéllas del rango UV-A aprovechadas por el TiO_2 intrínseco [5].

Entre las especies metálicas incorporadas en la red cristalina del TiO_2 , la plata ha mostrado una mejora en la separación electrón-hueco y la transferencia de carga de interfase, ampliando el rango de absorción del TiO_2 al rango visible [1, 2, 6-8]. Los efectos dopantes de la plata en la red o la superficie de TiO_2 se han examinado. He *et al.* ha investigado el efecto de dopaje con plata en la microestructura de TiO_2 preparado por el método sol-gel, encontrando que la plata puede aumentar la actividad fotocatalítica [7].

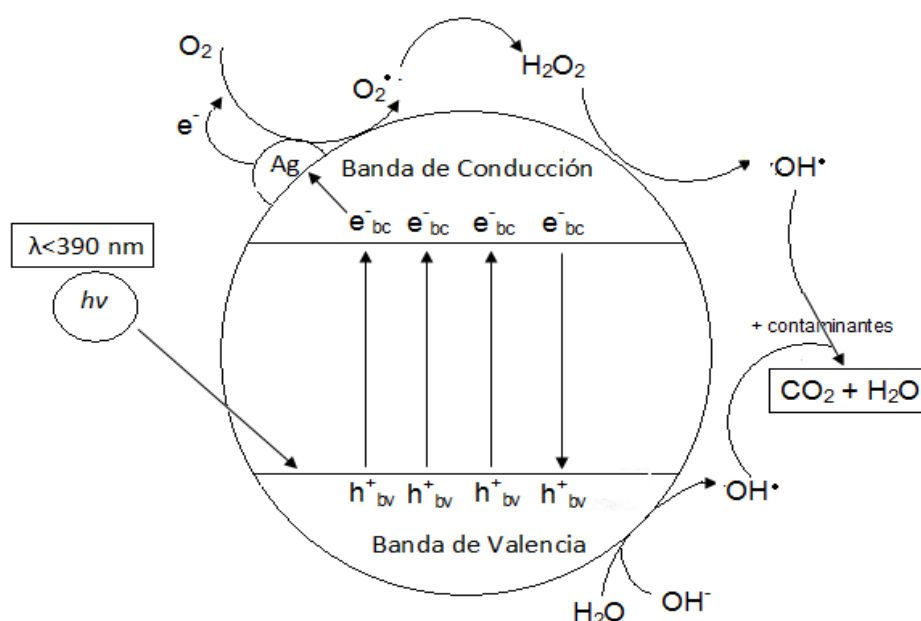
Además de eso, el poder bactericida de la plata hace que los materiales Ag/TiO_2 sean atractivos para explorar el potencial en aplicaciones de desinfección fotocatalítica [1,2, 6-11]. El mecanismo de la toxicidad de la plata todavía no está claro. Se cree que el ion Ag^+ puede unirse a la membrana de la pared celular bacteriana dañándola y alterando su funcionalidad a través de la degradación de las moléculas de lipopolisacárido y el consiguiente aumento en la permeabilidad de la membrana o el daño del ADN [2, 21].

En los últimos años, muchos investigadores han estudiado el efecto de la Ag en la actividad antibacteriana de TiO_2 . Keleher y otros [19] estudiaron la actividad antibacteriana de las partículas de TiO_2 recubiertos de plata contra las bacterias *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus*. Ellos encontraron que Ag^+

desempeña un papel significativo frente a las bacterias. *I. Sondi* y *B. Sondi* [20] observaron la formación de “agujeros” en la membrana de las células de *E. coli* generando la muerte celular, debido a la presencia de nanopartículas de plata en la membrana.

En la Figura 2, se muestra un esquema de reacción de una molécula de TiO_2 dopada con Ag cuando es irradiada con luz UV-A.

Figura 2. Esquema de degradación fotocatalítica en solución acuosa del TiO_2 dopado con plata bajo irradiación UV-A



Fuente. M.A. Behnajady, N. Modirshahla, M. Shokri y B. Rad. Aumento de la actividad fotocatalítica del TiO_2 por dopaje de plata: fotodeposición frente a otros métodos de impregnación líquida. Irán. Universidad Islamic Azad; Global NEST Journal, Vol 10, No 1, pp 1-7, 2008.

Los fotocatalizadores con plata obtenidos por los diferentes métodos de síntesis, se evaluaron en la degradación del colorante de tipo azo (-N=N-) Orange II (Or-II), el cual es ampliamente usado en la industria textil [15]. El Or-II

posee una alta estabilidad, por lo tanto las aguas contaminadas con este compuesto, no pueden ser tratadas mediante cloración. Adicionalmente, su tamaño de partícula hace la separación por filtración con membrana, un proceso muy lento y costoso, y la biodegradación genera sustancias tóxicas a través de sus productos de degradación, tales como las aminas aromáticas [22].

También se analizaron las propiedades anti-microbianas del sistema en función del contenido de plata usando la *Escherichia coli* (*E. coli*) como microorganismo modelo, este bacilo Gram-negativo posee una pared compleja formada por una capa interna que le da estabilidad mecánica, el peptidoglicano, y una más externa que le da resistencia a ataques químicos formada en su mayoría por lipopolisacáridos. Las especies oxidantes producidas durante la iluminación del TiO₂ en contacto directo con la célula producen daños irreparables en la pared celular del microorganismo [5]. Kiwi *et al.* [23] encontraron que la pared celular de la *E. coli* sufre una peroxidación lipídica, que en los momentos iniciales de iluminación de una suspensión de esta bacteria con TiO₂, causa un incremento en la fluidez de la pared disminuyéndose la resistencia mecánica; lo que conlleva posteriormente a lisis de la célula.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta sección se describen los materiales, equipos y procedimientos utilizados para la obtención de los fotocatalizadores de TiO₂ dopados con diferentes concentraciones de Ag por los métodos sol-gel e hidrotérmico, así como pruebas para evaluar la actividad de los fotocatalizadores, correspondientes a la degradación del azo-colorante Orange II en solución acuosa y a la desinfección de agua infectada con *E. coli*.

2.1 SÍNTESIS DE LOS FOTOCATALIZADORES

2.1.1 Materiales y Reactivos. Todos los reactivos químicos usados en este proyecto fueron de tipo analítico: Isopropanol (Isop-OH, Merck), Etanol (Et-OH, Merck), ácido nítrico 65% (HNO₃, Merck), Orange II (Or-II, Aldrich). Como fuente de titanio se utilizó el butóxido de titanio (Ti(O-But)₄; Aldrich), y de plata se usó nitrato de plata (AgNO₃). Se usó agua destilada en todos los experimentos y el TiO₂ comercial Degussa P-25 para efecto de comparación.

Método de Síntesis sol-gel. En el método sol-gel se mezcló gota a gota el butóxido de titanio (Ti(O-But)₄) con el co-solvente isopropanol (Isop-OH) en una relación volumétrica Isop-OH/Ti(O-But)₄= 5/1. Posteriormente, se le agregó el catalizador de la hidrólisis (HNO₃ al 65%) con una relación volumétrica HNO₃/Ti(O-But)₄= 0,015/1 esta mezcla se agitó por 45 min en una plancha de agitación magnética. Simultáneamente, se preparó una solución de 2 ml de agua destilada y la cantidad respectiva de AgNO₃ para obtener soluciones con concentraciones de 3 y 5% en peso de plata. Esta solución se dejó agitar hasta disolución completa de la plata; seguidamente se agregó lentamente a la solución de Isop-OH/Ti(O-But)₄ hasta la formación del gel (aprox. 1 min). El gel obtenido se dejó en reposo por 1h. Finalizado este tiempo se esterilizó por

3 h en un autoclave. Los cristales obtenidos se secaron en estufa por 2 h a una temperatura de 70°C. Finalmente, se maceró y se rotuló Ag(x)SG, donde x es el porcentaje en peso de Ag en la matriz de TiO₂. El fotocatalizador se almacenó en total oscuridad. La síntesis de los catalizadores se realizó en oscuridad total [ver apéndice C].

También se preparó un fotocatalizador sometido al mismo proceso sol-gel descrito, pero sin adicionar AgNO₃, para ser utilizado como referencia. Este fotocatalizador se denominó SG.

Método de síntesis Hidrotérmico. En la síntesis del método hidrotérmico, al co-solvente Isop-OH se agregó gota a gota el Ti(O-But)₄ con una relación volumétrica Isop-OH/Ti(O-But)₄= 10/1. Esta solución (A) se agitó por 30 min. Simultáneamente, se prepararon dos soluciones: la primera (B) corresponde a una solución de 50 ml de agua destilada acidulada con HNO₃ (20 µL) hasta un pH de 1,4-1,5; la segunda (C) corresponde a una solución de 5 ml de etanol (Et-OH) con la cantidad de AgNO₃ respectiva para obtener catalizadores con concentraciones de 3 y 5 % en peso de plata. Esta última se dejó agitando por 1,5 h hasta que los gránulos de sal de plata se disolvieron por completo; posteriormente la solución C se agregó a la solución B y se agitó por 30 min. Finalizado el tiempo de agitación se agregó gota a gota la solución A y se agitó por 1 h; la solución final obtenida se llevó a 60 °C en una plancha de calentamiento con agitación magnética por 2 h. Luego la mezcla se agitó por 12 h a temperatura ambiente (T_a) y se introdujo en un autoclave por 3 h con vapor de agua a 120°C y 1,985 KPa. Finalmente, se evaporó la fase líquida a 80°C por 24 h en placa, y luego secó por 6 h a 70°C en estufa. Los cristales obtenidos, se pulverizaron y el material se rotuló como Ag(x)HT donde x es el porcentaje en peso de Ag en la matriz de TiO₂ y se guardó en un recipiente oscuro.

También se preparó por el método hidrotérmico un fotocatalizador sin Ag para referencia. Este fotocatalizador se denominó HT.

2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES

El análisis de adsorción-desorción de nitrógeno se realizó a los catalizadores previamente desgasificados, utilizando como adsorbato N₂ líquido a 77 K, para calcular el área superficial específica (S_{BET}), por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET); volumen de poro (VP) y diámetro promedio de poro (DPP) por el método de Barret, Joyner y Halenda (BJH). El equipo utilizado fue un NOVA 1200 de Quantachrome.

2.3 EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA

Los catalizadores sintetizados y el TiO₂ comercial (Degussa P-25) se evaluaron en medio acuoso mediante la degradación del Or-II y la desinfección de *E. coli*.

2.3.1 Degradación fotocatalítica del Orange II con TiO₂ dopado con Ag

La degradación fotocatalítica de Or-II se realizó a 35°C y con agitación constante en frascos de borosilicato (50 ml) con una solución acuosa de 30 ppm de Or-II y una concentración de fotocatalizador de 0,25 g/L. Se sometió a 400 W/m² de irradiación solar simulada en una cámara *Suntest* (CPS+ ATLAS) equipada con una lámpara de xenón que emite radiaciones entre 300 y 800 nm, de la cual un 7 % corresponde a irradiación UV-A (300-400 nm), y con control de temperatura. La toma de muestras se empezó a realizar después de una hora de agitación en oscuridad (prueba de equilibrio de adsorción, donde se extrajo cada 10 min una muestra para determinar la adsorción de moléculas de colorante en el fotocatalizador, ver apéndice B), cuando la suspensión alcanzó el tiempo de equilibrio de adsorción, este valor se usó como valor inicial para el cálculo de la eficiencia de la fotodegradación. Del sistema de reacción se extrajeron 2 mL de muestra cada 15 min por 1.5 h; luego estas

muestras se centrifugaron a 3000 rpm. Al líquido sobrenadante se le midió la absorción de Or-II por Espectrofotometría de UV-vis en un espectrofotómetro HP 8453 a la longitud de onda 486 nm. Este valor se convirtió en concentración usando la curva la calibración del Or-II [ver apéndice A].

La degradación de Or-II se expresó como una relación de concentraciones C/C_0 , donde C representa la concentración en un momento dado y C_0 es la concentración inicial.

Las reacciones de degradación fotocatalítica del Or-II se hicieron por duplicado y cada punto en las curvas representa el promedio de las repeticiones. Para el análisis de la degradación del colorante se calculó el porcentaje de conversión después de 1,5 h de irradiación para cada fotocatalizador y se analizó el desempeño entre ellos.

También se realizó una prueba de fotólisis, en la cual se evalúa una solución acuosa de 50 ml con una concentración de 30 ppm de Or-II en ausencia de fotocatalizador, como se describió anteriormente, con fin de determinar si el Or-II se degrada al ser expuesto a la luz.

2.3.2 Desinfección fotocatalítica de la *E.Coli* con TiO_2 dopado con Ag

2.3.2.1 Cultivo de la E. Coli ATCC 11229

El crecimiento se llevó a cabo tomando dos colonias de un cultivo previo de Agar Recuento (AR, Merck) que se inocularon en 5 mL de medio nutritivo Luria Bertani (LB; triptona; Oxoid, al 1% p/v; extracto de levadura; Oxoid, al 0,5% p/v y NaCl, Carlo Erba al 1%p/v), el inóculo se mantuvo por 8 h en agitación constante a 120 rpm y una temperatura 35 ± 2 °C. Pasado este tiempo se adicionó 20 mL del medio de cultivo LB y se mantuvo a las mismas condiciones

de agitación y temperatura por 15 h hasta alcanzar la fase estacionaria de crecimiento.

Para las reacciones de fotoinactivación de *E coli* se tomó del cultivo preparado una alícuota para alcanzar una concentración aproximada de 10^7 unidades formadoras de colonias por unidad de volumen (UFC/mL) para el sistema de reacción, se centrifugaron a 3000 rpm por 15 min, se eliminó el líquido sobrenadante dejando el pellet de biomasa celular el cual se diluyó en 1 mL de solución salina previamente esterilizada y se volvió a centrifugar a las condiciones anteriores. Finalmente, se eliminó el líquido sobrenadante, se le añadió 1 mL de agua destilada esterilizada para diluir la biomasa y se agregó al sistema de reacción.

2.3.2.2 Reacción de fotoinactivación de *E. coli* en agua

El sistema de reacción para la desinfección de la *E. coli* se realizó a las mismas condiciones de la cámara Suntest y concentración de fotocatalizador, que se usaron para la degradación del Or-II. La concentración de bacteria fue de 10^7 UFC/ml para cada reactor, el tiempo de reacción fue de 1 h durante el cual se tomaron muestras cada 10 min. Las muestras se diluyeron en una solución de NaCl para luego ser sembradas en cajas petri con medio estéril AR. Finalizada la siembra se llevaron las cajas a incubación por 18 h a 35°C para su posterior conteo. Las reacciones de fotoinactivación se repitieron 3 veces y cada punto en las curvas representa el promedio de las repeticiones.

Las últimas muestras tomadas durante la reacción fueron guardadas en la oscuridad por un periodo de 24 h, para luego ser sembradas en AR con el fin de evaluar si hay recrecimiento de la *E. Coli*.

También se realizó una reacción a las mismas condiciones descritas sin fotocatalizador, con el fin de determinar si existe inactivación bacteriana; por efecto de la radiación utilizada.

2.3.3 Determinación de iones de Ag en el efluente tratado

La presencia de iones Ag en el efluente que queda en el reactor de borosilicato después de la reacción de inactivación de bacterias, se evaluó mediante la adición de una solución 1N de NaCl a la solución que previamente fue centrifugado a 3000 rpm por 15 min para separar el pellet de bacterias y el catalizador del líquido sobrante. Se determinó así si la plata se lixivia de los catalizadores quedando en la solución.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan y analizan los resultados de las pruebas fotocatalíticas de la degradación del colorante Or-II en solución acuosa y la desinfección de agua con *E.coli*, utilizando los fotocatalizadores TiO₂-Ag sintetizados mediante el método sol-gel e hidrotérmico.

3.1 ANÁLISIS DE ÁDSORCIÓN-DESORCIÓN DE NITRÓGENO

En la Tabla 1 se muestran las propiedades texturales, tales como área superficial (S_{BET}), volumen de poro (VP) y diámetro promedio de poro (DPP) de los catalizadores preparados mediante el método sol-gel e hidrotérmico.

Se observa un aumento en el VP y DPP en los catalizadores dopados con plata sintetizados por el método sol-gel. Además, tomando como referencia los catalizadores intrínsecos SG y HT, se observa que el S_{BET} se reduce con el aumento en el contenido de plata en los catalizadores TiO₂-Ag, independientemente del método de preparación. Las condiciones de preparación por el método sol-gel condujeron a materiales con mayor área superficial comparada con los catalizadores preparados por el método hidrotérmico. De acuerdo con *Sobana et al*, [11] esta disminución de la superficie de TiO₂ dopado con plata puede ser debido al bloqueo de los poros de la superficie de TiO₂ por la presencia del metal Ag.

Todos los catalizadores preparados por el método sol-gel presentaron isotermas de adsorción- desorción similares [ver apéndice D.1]. Las isotermas de adsorción son de tipo IV están asociadas con materiales mesoporosos y su característica más importante es la presencia de un ciclo de histéresis asociado con los fenómenos irreversibles de condensación y evaporación capilares

dentro de los poros del adsorbato. La parte inicial de este tipo de isotermas se atribuye a la adsorción en monocapa-multicapa, y presentan un fenómeno de histéresis tipo H1, que indica la presencia de capilares en forma tubular abiertos en ambos extremos; las curvas de distribución de tamaño de poros calculados por el método BJH indican que los catalizadores preparados por el método sol-gel son mesoporosos ($20 < \text{DPP} < 500 \text{ \AA}$) [27, 28].

El catalizador dopado con Ag preparado por el método hidrotémico presentó una isoterma de adsorción tipo I [ver apéndice D.2], esta clase de isotermas es característica de materiales microporosos y muestra una histéresis tipo H4 que indican la presencia de poros entre ranuras. Sin embargo, de acuerdo a las curvas de distribución de tamaño de poro, el catalizador se clasifica como mesoporoso [27-28].

Tabla 1. Propiedades texturales de los catalizadores preparados

Catalizador*	S_{BET} (m ² /g)	VP (cm ³ /g)	DPP (Å)
SG	237,39	381,539E-3	64,288
Ag(3)SG	211,23	411,580E-3	77,940
Ag(5)SG	195,29	386,035E-3	79,068
HT	149,25	-	-
Ag(3)HT	147,38	98,873E-3	26,834

S_{BET} : área específica, VP: volumen de poro, DPP: diámetro Promedio de poro. *Entre paréntesis: % en peso de Ag

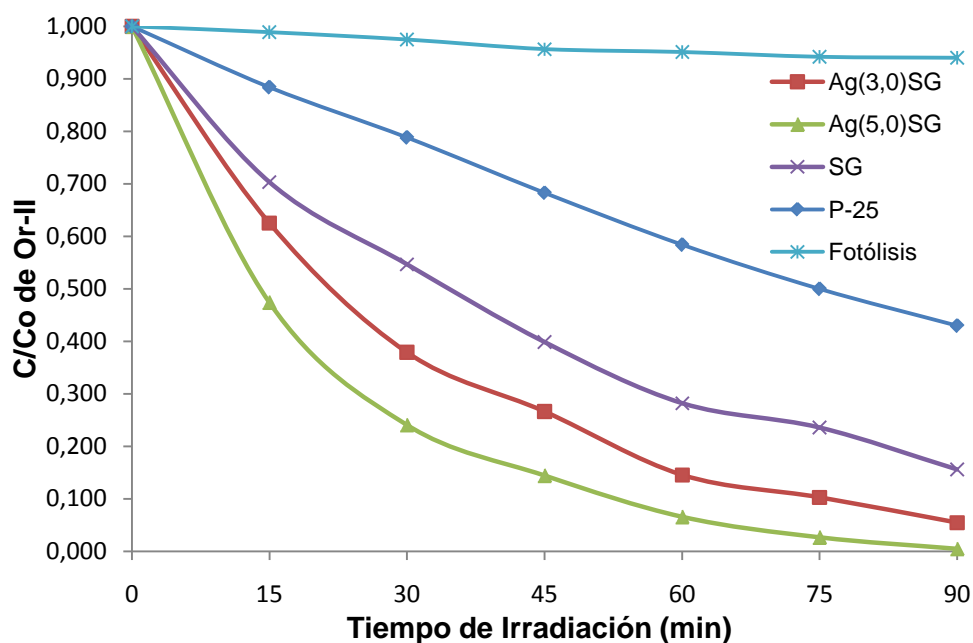
Fuente: las autoras

3.2 ACTIVIDADES FOTOCATALÍTICAS DE TiO₂ DOPADO CON Ag EN LA DEGRADACIÓN DE ORANGE II

3.2.1 Catalizadores TiO₂-Ag sintetizados por el método sol-gel

Los resultados de la degradación del colorante Or-II con los catalizadores sintetizados por el método sol-gel se muestran en la Figura 3.

Figura 3. Degradación de Orange II (30 ppm) a 90 min de irradiación, con los catalizadores TiO₂-Ag sintetizado por el método sol-gel



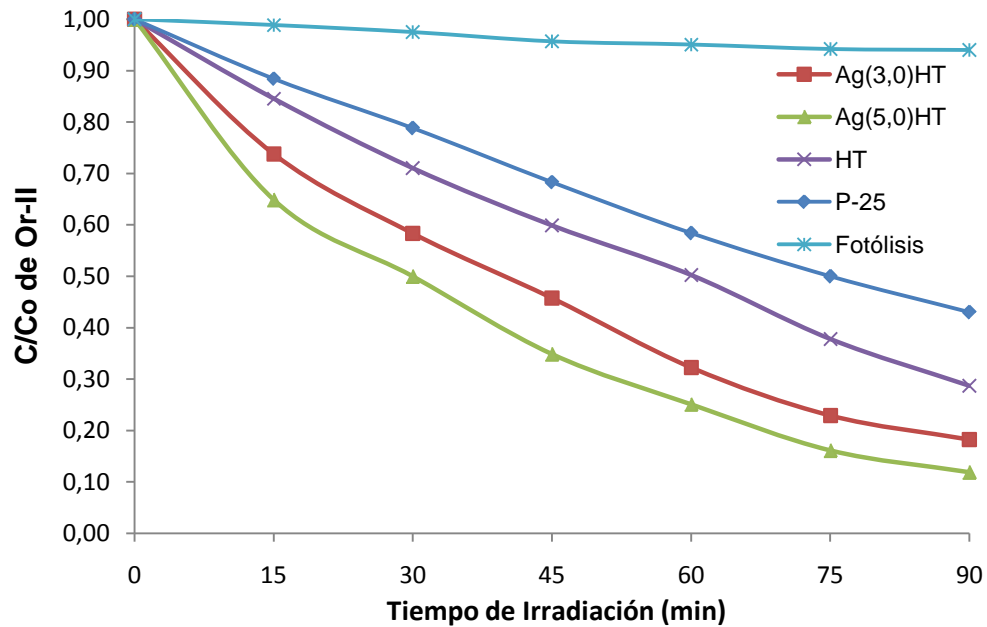
Fuente: las autoras

En comparación con TiO₂ intrínseco (SG) los fotocatalizadores modificados con Ag sintetizados por el método sol-gel exhibieron un aumento significativo en la fotodegradación del Or-II. Los catalizadores con una carga 3 y 5 % en peso de Ag mostraron un crecimiento del 10,4 y del 15,5 % respectivamente en la degradación comparado con el catalizador SG, y un 37,5 y 42,5 % comparado con TiO₂ P-25.

3.2.2 Catalizadores TiO₂-Ag sintetizados por el método hidrotérmico

En la Figura 4 se presentan los resultados de la fotodegradación del Or-II con el TiO₂ dopado con plata y el TiO₂ intrínseco (HT), sintetizados por el método hidrotérmico.

Figura 4. Degradación de Orange II (30 ppm) a 90 min de irradiación, con los catalizadores TiO₂-Ag sintetizado por el método hidrotérmico



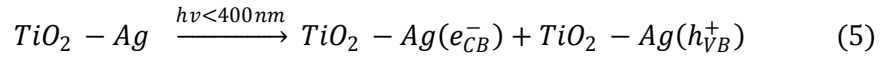
Fuente: las autoras

Los catalizadores con un contenido de 3 y 5 % en peso de Ag mostraron un incremento del 11 y del 17 % respectivamente en la degradación comparado con el catalizador HT, y un 25 y 31% comparado con TiO₂ P-25.

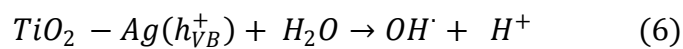
Se puede suponer dos tipos de mecanismos por los cuales el TiO₂-Ag degrada con mayor eficiencia el colorante Or-II que el TiO₂ intrínseco para ambos métodos de preparación:

(I) La efectiva inserción del Ag en la matriz del TiO₂, que actúa como trampas de electrones. Tal capacidad de atrapar cargas reduce la posibilidad de recombinación y así se aumenta la producción de los radicales responsables de la degradación del Or-II [5,11]. Evitando la recombinación

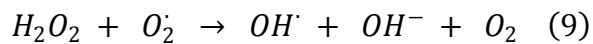
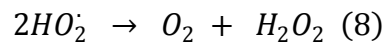
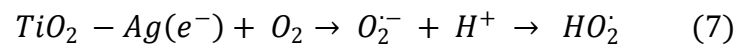
Las reacciones siguientes son las reacciones responsables propuestas para la degradación del colorante utilizando TiO₂-Ag, que al ser irradiado producen la separación electrón-hueco (reacción 5)



El hueco reacciona con el agua en la superficie del TiO₂-Ag para formar el radical hidroxilo (reacción 6)



Los electrones atrapados pueden sufrir reacciones de reducción con el oxígeno disuelto para formar especies reactivas oxidantes como los radicales superóxidos (O₂^{•-}), hidroperóxido (HO₂[•]), peróxido de hidrógeno (H₂O₂) e hidroxilo (•OH) (reacciones 7-9).



Estos radicales generados son los encargados de la degradación del Orange II en solución acuosa.

(II) Más moléculas del colorante Or-II son adsorbidos en la superficie de los catalizadores Ag(3)SG y Ag(3)HT que en la superficie del TiO₂-P25, como se muestra en la Figura 5. Esto ocasiona probablemente que, en el periodo de irradiación, se promueva una mayor transferencia de electrones fotoexcitados de la molécula de colorante sensibilizado por luz a la banda de conducción de TiO₂ (reacción 10 y 11). Posteriormente, estos electrones son atrapados por

los aceptores de e^- (O_2) para generar los radicales (OH^\bullet) que a su vez degradan eficazmente la molécula de colorante [9,11,17].

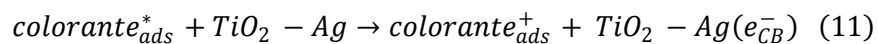
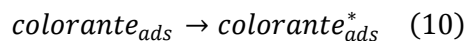
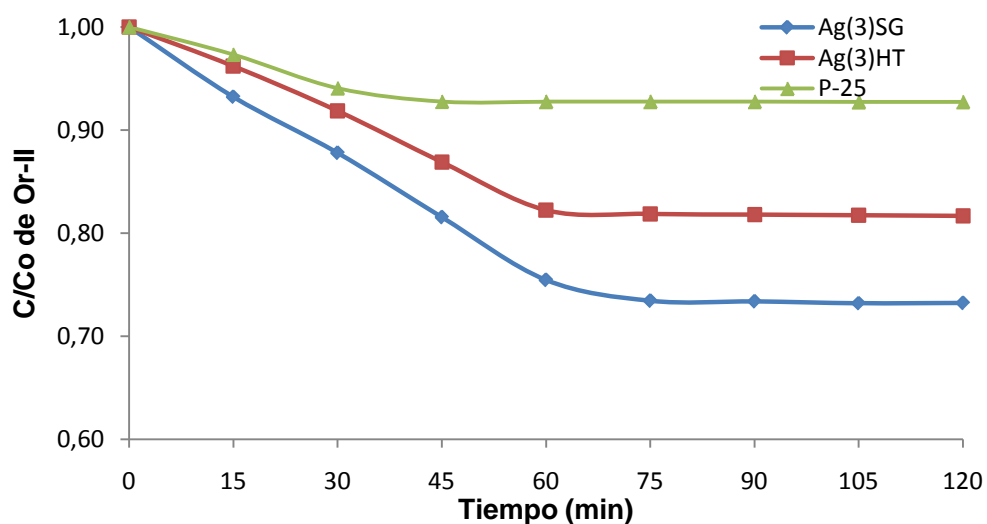


Figura 5. Adsorción de Orange II por acción de los catalizadores Ag(3)HT, Ag(3)SG y TiO_2 P-25 antes de reacción

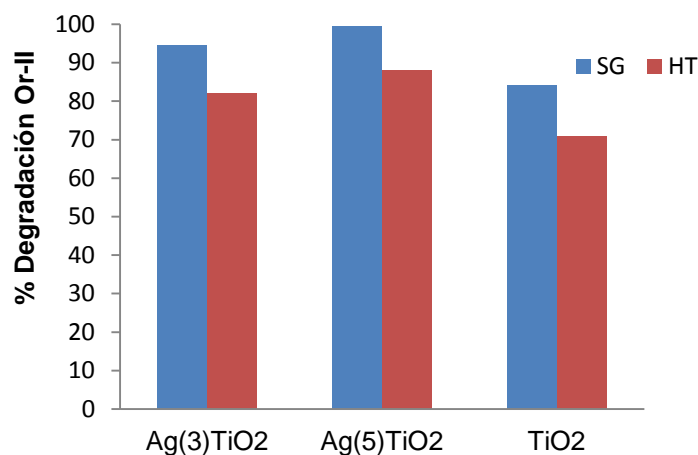


Fuente: las autoras

3.2.3 Comparación de la fotoactividad de TiO_2 -Ag sintetizado por método hidrotérmico y sol-gel

La degradación del Or-II por los diferentes métodos de síntesis a 90 min de iluminación por el TiO_2 y por los fotocatalizadores modificados con Ag se presenta en la Figura 6.

Figura 6. Degradación del Orange II a 90 min de iluminación por TiO₂ sin modificar y TiO₂ modificado con Ag sintetizados por el método sol-gel e hidrotérmico



Fuente: las autoras

Se observa que por los dos métodos la carga de metal incorporada sobre TiO₂ causó un aumento de la actividad fotocatalítica debido a que probablemente haya una inhibición de la recombinación, originando que la degradación fuera mejor que la de TiO₂ sin dopar. Así lo reporta He *et al.* que investigaron el efecto del dopaje con plata en la microestructura de TiO₂ preparado por el método sol-gel, encontrando que la plata aumenta la fotodegradación del p-nitrofenol [7].

Comparando ambos métodos de síntesis, el método sol-gel condujo a la obtención de fotocatalizadores de mayor fotoactividad con una diferencia de 12 y 11,5 % en la degradación del contaminante orgánico para los catalizadores de 3 y 5 % en peso de Ag respectivamente, con relación al método hidrotérmico.

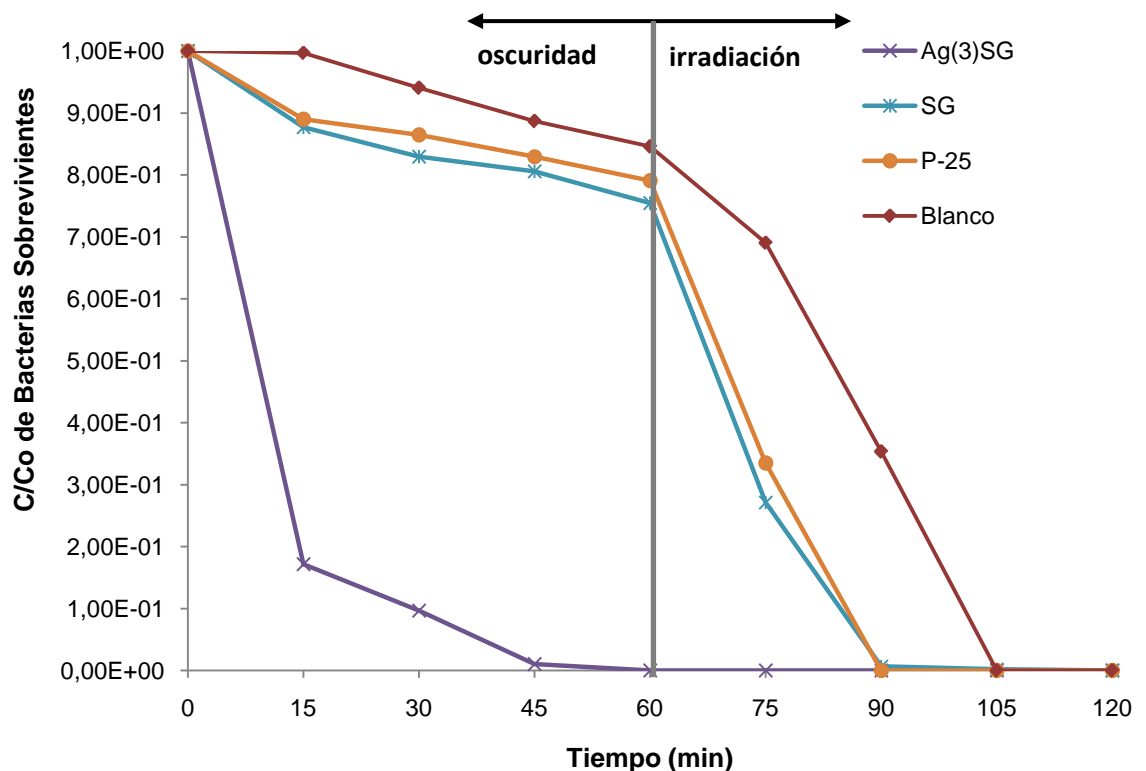
Este aumento en la fotoactividad de los catalizadores TiO₂-Ag sintetizados por el método sol-gel se debe a que esta técnica permite una mayor facilidad y flexibilidad en la introducción del metal plata (mecanismo I), y a la mayor transferencia de electrones fotoexcitados de la molécula de colorante a la

banda de conducción del catalizador (mecanismo II) [17], que favorece una mayor producción de los radicales responsables de la degradación del colorante azo Or-II comparado con los catalizadores TiO₂-Ag sintetizados por método hidrotérmico.

3.3 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE TiO₂ DOPADO CON Ag EN LA DESINFECCIÓN DE AGUA INFECTADA CON *E. coli*

En la Figura 7 se muestra la desinfección fotocatalítica de la bacteria *Escherichia coli* ATCC 11229 usando los catalizadores sintetizados por método sol-gel por ser éstos los que presentaron mejor actividad fotocatalítica en la degradación de Or-II.

Figura 7. Comportamiento de la *E coli* ATCC 11229 utilizando los catalizadores Ag(3)SG, SG y TiO₂ P-25



Fuente. Las autoras

Como se puede observar en la Figura 7, durante el periodo de oscuridad e irradiación los catalizadores SG y P-25 no presentaron una variación significativa en la desinfección utilizando la cepa de estudio. En ausencia de catalizador, se logró la desactivación total de la cepa después de 45 min de irradiación. También se observa que el catalizador dopado con Ag provoca una desinfección mucho más eficiente respecto a los catalizadores no modificados, ya que a los 45 min de reacción en oscuridad se logra una desactivación casi completa para esta cepa, posiblemente por los efectos bacteriostáticos del ion Ag^+ que al unirse a la membrana de la pared celular bacteriana, la daña y altera su funcionalidad a través de la degradación de las moléculas de lipopolisacárido y el posterior aumento en la permeabilidad de la membrana o el daño del ADN [2, 21].

A la suspensión obtenida después del tiempo de irradiación (1 h) se le efectuó la prueba de cloruro [ver ítem 2.3.3] para determinar la lixiviación de la plata del catalizador, dando como resultado la no presencia de plata en la solución. Es decir, estos fotocatalizadores son estables durante la reacción.

La *Escherichia coli* (*E. coli*) es un microorganismo que posee una pared compleja formada por una capa interna que le da estabilidad mecánica: el peptidoglicano, y una más externa que le da resistencia a ataques químicos formada en su mayoría por lipopolisacáridos. Las especies oxidantes producidas durante la iluminación del TiO_2 en contacto directo con la célula producen daños irreparables en la pared celular del microorganismo [5]. Kiwi *et al.* [23] encontraron que la pared celular de la *E. coli* sufre una peroxidación lipídica en el momento de iluminación de la suspensión de esta bacteria con TiO_2 , causando un incremento en la fluidez de la pared que disminuye la resistencia mecánica, lo que conlleva posteriormente a la lisis de la célula.

El efecto de los catalizadores cuando el sistema de reacción es irradiado sin medir el tiempo de equilibrio de adsorción (1 h) se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Inactivación de la *E. coli* ATCC 11229 bajo irradiación con Ag(3)SG y SG

Tiempo (min)	SG Concentración de células viables (UFC/mL)	Ag(3)SG Concentración de células viables (UFC/mL)
0	6,2E+08	1,4E+07
5	2,1E+07	NCV
10	1,8E+07	NCV
15	1,6E+07	NCV
20	5,5E+06	NCV
30	1,7E+06	NCV

NCV: No hay células viables

Fuente: las autoras

Como se puede observar en la Tabla 2, el catalizador dopado con plata fue tan eficaz que desactivó la totalidad de las células de *E. coli* en el tiempo de 0-5 min comparado con el catalizador SG que logra una inactivación celular casi completa a los 45 min de ser irradiado.

Comparando los datos obtenidos en el periodo de oscuridad con los datos de la Tabla 2 se puede deducir que la inactivación de la *E. coli* en el periodo de oscuridad se debe posiblemente a las propiedades bactericidas de la plata. Además durante el tiempo de irradiación, la formación de especies oxidantes como el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) actúa simultáneamente con las propiedades bacteriostáticas de la plata, logrando la desactivación total antes de los 5 min de ser irradiada la suspensión.

CONCLUSIONES

El aumento en la fotoactividad de los catalizadores Ag(x)SG se debe a que i) este método permite una mayor facilidad en la introducción del metal plata, inhibiendo la recombinación de cargas fotogeneradas; ii) la mayor transferencia de electrones fotoexcitados de la molécula del colorante a la banda de conducción del catalizador, logrando así una mayor producción de radicales responsables de la degradación del colorante azo Orange II comparado con los catalizadores Ag(x)HT.

La actividad de fotodesinfección de la bacteria *E. coli* con TiO₂ dopado con plata por el método sol-gel probablemente se dio por dos vías; 1) al efecto bactericida del ion plata capaz de inhibir el crecimiento de bacteria incluso en ausencia de la radiación UV; y 2) a los radicales oxidantes generados en la actividad catalítica del TiO₂.

RECOMENDACIONES

Realizar una caracterización más profunda de los fotocatalizadores preparados por los diferentes métodos de síntesis, para conocer la concentración de plata que tiene cada uno, las fases en las que se encuentra el catalizador y como se ha incrustado la plata dentro de la estructura del TiO_2 .

Probar los catalizadores $\text{Ag}(x)\text{SG}$ en aguas reales, para ver el comportamiento que tienen los fotocatalizadores en la degradación de colorantes y la desinfección de coliformes.

Encontrar la concentración óptima de plata, con la cual se pueda visualizar mejor la actividad fotocatalítica del $\text{Ag}(x)\text{SG}$ sobre la *E. Coli* ATCC11229.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Kubacka, M. Ferrer, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García. Ag promotion of TiO₂-anatase disinfection capability: Study of *Escherichia coli* inactivation. *Applied Catalysis B: Environmental* 84 (2008) 87–93.
- [2] R. van Grieken, J. Marugán, C. Sordo, P. Martínez, C. Pablos. Photocatalytic inactivation of bacteria in water using suspended and immobilized silver-TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental* 93 (2009) 112–118.
- [3] C. F. Romero y O. M. Salazar. Potabilización de agua por medio de procesos heliofotocatalíticos. Tesis de grado. 2009.
- [4] C. A. Castro, A. L. Arámbula, A. Centeno, S. A. Giraldo Evaluación de la degradación heliofotocatalítica de *Escherichia coli* en sistemas tipo SODIS con TiO₂ modificado.
- [5] C. A. Castro. Desarrollo de fotocatalizadores para la desinfección heliofotocatalítica de agua. Dopado y codopado del dióxido de titanio. Propuesta de Tesis Doctoral. 2009.
- [6] S. Ansari Amin, M. Pazouki, A. Hosseinnia. Synthesis of TiO₂-Ag nanocomposite with sol-gel method and investigation of its antibacterial activity against *E. coli*. *Powder Technology* 196 (2009) 241–245.
- [7] M. Sig Lee, S. Hong, M. Mohseni. Synthesis of photocatalytic nanosized TiO₂-Ag particles with sol-gel method using reduction agent. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 242 (2005) 135–140.

- [8] C. Sahoo, A.K. Gupta, Anjali Pal. Photocatalytic degradation of Methyl Red dye in aqueous solutions under UV irradiation using Ag⁺ doped TiO₂. *Desalination* 181 (2005) 91-100.
- [9] S. Anandan, P. Sathish Kumar, N. Pugazhentiran, J. Madhavan, P. Maruthamuthu. Effect of loaded silver nanoparticles on TiO₂ for photocatalytic degradation of Acid Red 88. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 (2008) 929– 937.
- [10] M.A. Behnajady, N. Modirshahla, M. Shokri, B. Rad. Enhancement of photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles by silver doping: photodeposition versus liquid impregnation methods. Department of Applied Chemistry, Islamic Azad University, Tabriz Branch. *Global NEST Journal*, Vol 10, No 1, pp 1-7, 2008.
- [11] N. Sobana, M. Muruganadham, M. Swaminathan. Nano-Ag particles doped TiO₂ for efficient photodegradation of Direct azo dyes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 258 (2006) 124–132.
- [12] J. Wang, H. Zhao, X. Liu, X. Li, P. Xu, X. Han. Formation of Ag nanoparticles on water-soluble anatase TiO₂ clusters and the activation of photocatalysis. *Catalysis Communications* 10 (2009) 1052–1056.
- [13] C. M. Rubian. Estudio sobre las posibilidades de aplicación de la fotocatalisis heterogénea a los procesos de remoción de fenoles en medio acuoso.
- [14] V. M. Sarria, S. Parra, A. G. Rincón, C. Pulgarín, R. A. Torres. Nuevos sistemas electroquímicos y fotoquímicos para el tratamiento de aguas residuales y de bebida.

- [15] S. E. Reyes. Evaluación del efecto de las variables de síntesis de TiO₂ en fase líquida sobre su fotoactividad. Tesis de grado. 2009.
- [16] J. P. CLEMENTE. Aplicación de procesos de oxidación avanzada (fotocatálisis solar) para tratamiento y reutilización de efluentes textiles. Tesis de grado. Valencia. Universidad Politécnica de Valencia.
- [17] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry* 32 (2004) 33–177.
- [18] W.Y. Choi, A. Termin, H.R. Hoffman; *J. Phys. Chem.*, 98(1994)13669.
- [19] H.M. Sung, J.R. Choi, H.J. Hah, S.M. Koo, Y.C. Bae. Comparison of Ag deposition effects on the photocatalytic activity of nanoparticulate TiO₂ under visible and UV light irradiation, *J. Photochem. Photobiol., A Chem.* 163 (2004) 37–44.
- [20] I. Sondi, B.S. Sondi, Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria, *J. Colloid Interface Sci.* 275 (2004) 177–182.
- [21] K. B. Holt and A. J. Bard. Interaction of Silver (I) Ions with the Respiratory Chain of *Escherichia coli*: An Electrochemical and Scanning Electrochemical Microscopy Study of the Antimicrobial Mechanism of Micromolar Ag⁺. *Biochemistry* 2005, 44, 13214-13223.
- [22] J. Fernandez, J. Kiwi, J. Baeza, J. Freer, C. Lizama, H.D. Mansilla. Orange II photocatalysis on immobilized TiO₂ Effect of the pH and H₂O₂. *Applied catalysis B: Environmental* 48 (204) 205-211.
- [23] J. Kiwi, V. Nadtochenko; *J. Phys. Chem. B*, 108(2004)17675.

- [24] Münevver Sökmen a, Ferda Candan, Zeynep Sümer. Disinfection of *E. coli* by the Ag-TiO /UV system: lipidperoxidation. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 143 (2001) 241–244.
- [25] T. Yuranova, A.G. Rincon, C. Pulgarin , D. Laub, N. Xantopoulos , H.-J. Mathieu, J. Kiwi. Performance and characterization of Ag–cotton and Ag/TiO₂ loaded textiles during the abatement of *E. coli*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 181 (2006) 363–369.
- [26] B. Xin, Z. Ren, H. Hu, X. Zhang, C. Dong, K. Shi, L. Jing, H. Fu. Photocatalytic activity and interfacial carrier transfer of Ag–TiO₂ nanoparticle films. Applied Surface Science 252 (2005) 2050–2055.
- [27] L. M. Caballero. Introducción a la Catalisis heterogenea; Universidad Nacional de Colombia; Departamento de Ingeniería Químico; Cap 5 pág 85-87.
- [28] J. M. Esparza. Estudio Experimental y Numéricode Procesos de Sorción de N₂ en Sólidos Porosos Modelo, Tesis de grado doctoral, Universidad Autonoma Metropolitana, Cap 1; 2002.

APENDICES

APENDICE A. CURVA DE CALIBRACIÓN POR ESPECTROFOTOMETRÍA DE UV-VIS DEL ORANGE II

La Figura A muestra la curva de calibración del Orange II empleada para la determinación de la concentración del mismo, la cual se realizó mediante la preparación de soluciones estándares de éste.

Esta curva de calibración arrojó una ecuación lineal con un error en la concentración de aproximadamente ± 1 ppm.

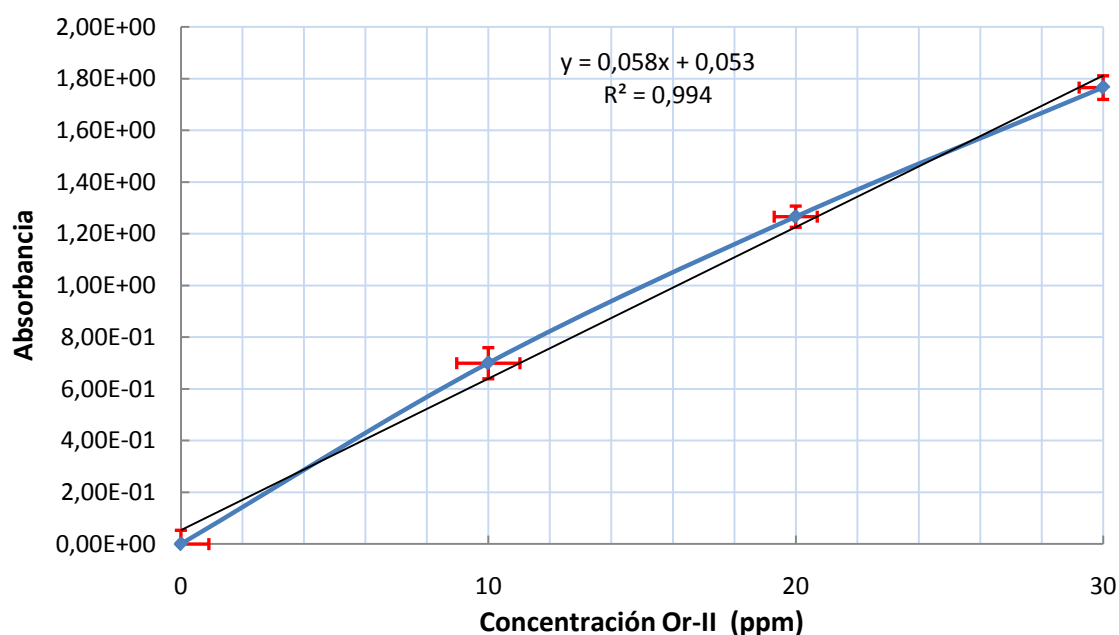


Figura A. Curva de Calibración del Orange II

APENDICE B. DETERMINACIÓN DEL TIEMPO DE EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN

En la Figura B se muestra la variación de la concentración de Orange II (30 ppm) en función del tiempo mientras se mantiene la solución en oscuridad y agitación constante con la suspensión de Ag(1)HT, Ag(1)SG y P-25 (concentración 0,25 g/L) respectivamente. Como se puede observar, ambos catalizadores dopados con plata el equilibrio de adsorción del Orange II se logra a los 60 min; por lo tanto, se estableció este tiempo como el adecuado para asegurar el equilibrio adsorción-desorción en las reacciones.

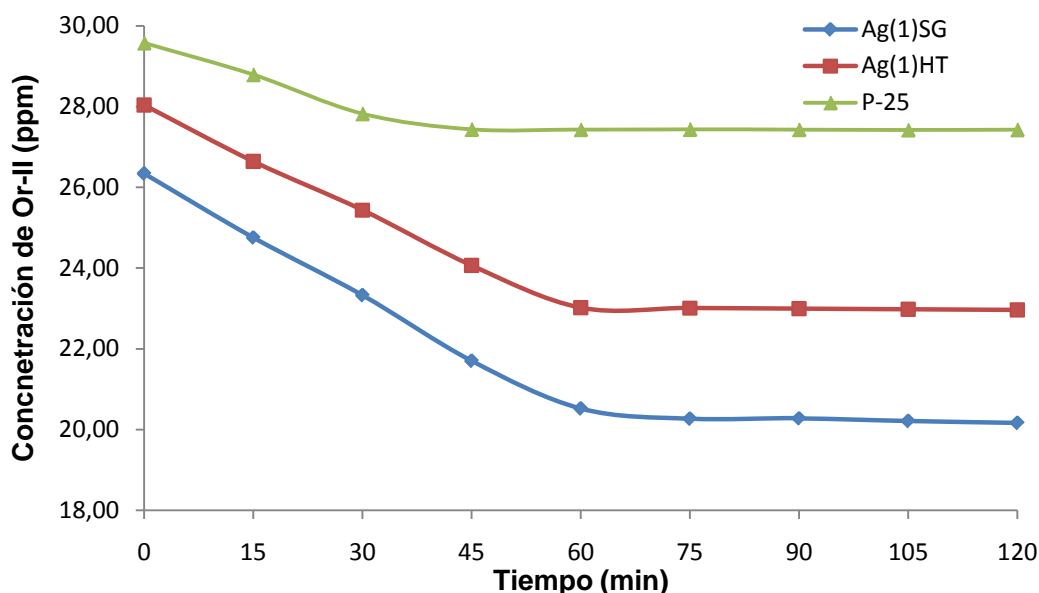


Figura B. Adsorción de Orange II por acción de los catalizadores Ag(1)HT y Ag(1)SG

APENCIDE C. REACCIÓN FOTOCATALÍTICA APLICADA A LA SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES EN PRESENCIA O AUSENCIA DE LUZ

En la Figura C se muestra la actividad fotocatalítica que tienen los catalizadores Ag(x)-TiO₂ preparados en presencia y ausencia de luz para degradar el colorante Orange II (20 ppm) con una concentración de catalizador 0,25 g/L.

Se observa que la fotoactividad es semejante entre ellos; pero luego de realizar varias pruebas similares el catalizador preparado en ausencia de luz, mostró un comportamiento más estable en la degradación del tinte, debido a que no se está alterando la fotosensibilidad de la plata, manteniendo así la fotoactividad del Ag(x)-TiO₂ en cada prueba.

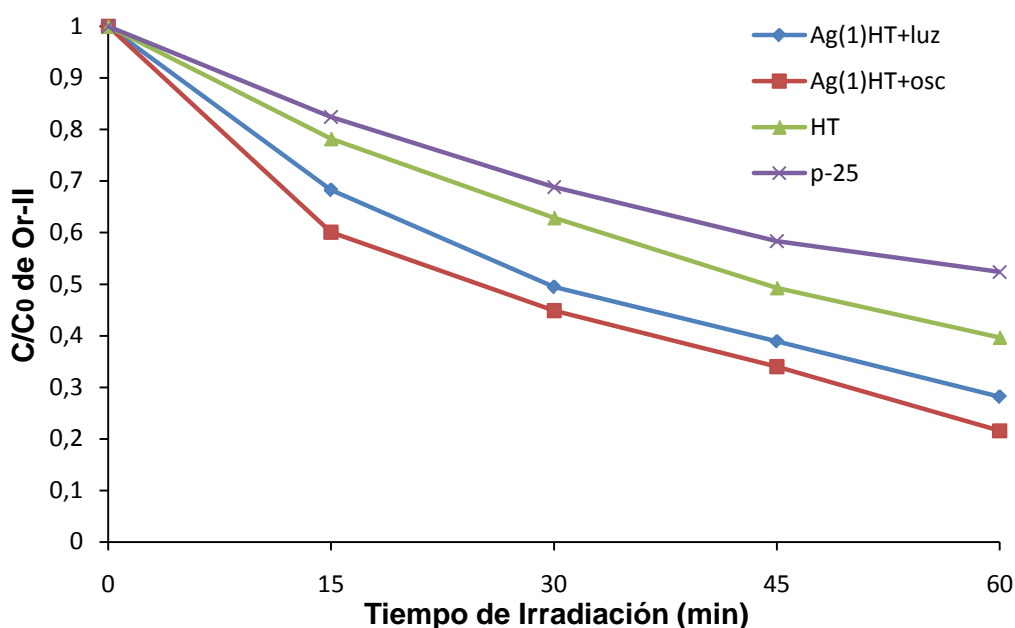


Figura C. Degradación de Or-II (20 ppm) a 60 min de irradiación, con Ag-TiO₂ sintetizado por método HT en presencia y ausencia de luz.

APENCIDE D. ISOTERMAS DE ADSORSIÓN-DESORCIÓN DE N₂

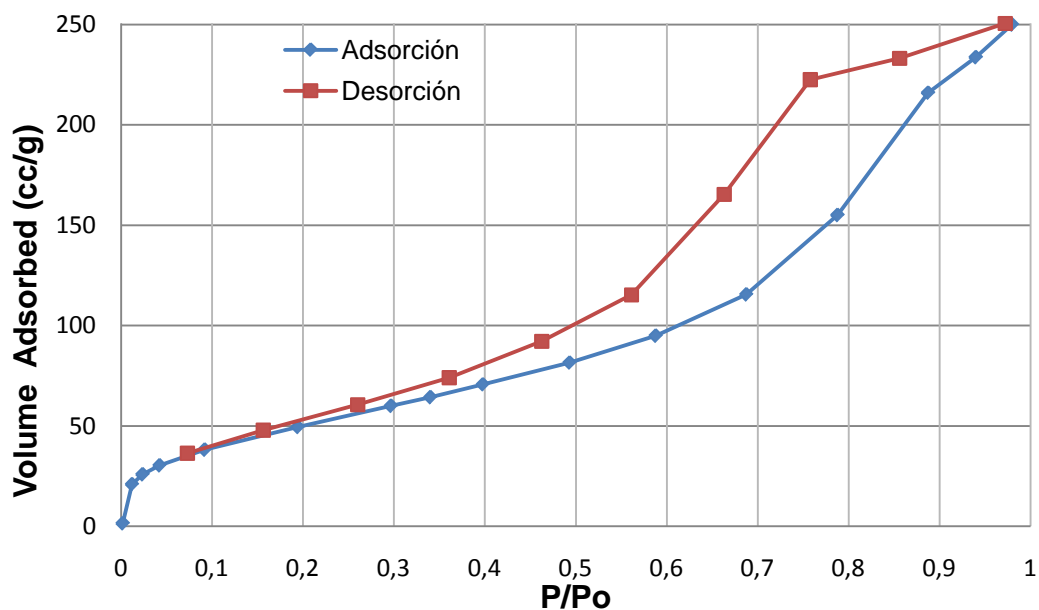


Figura D.1. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ del catalizador Ag(3)SG sintetizados por método sol-gel

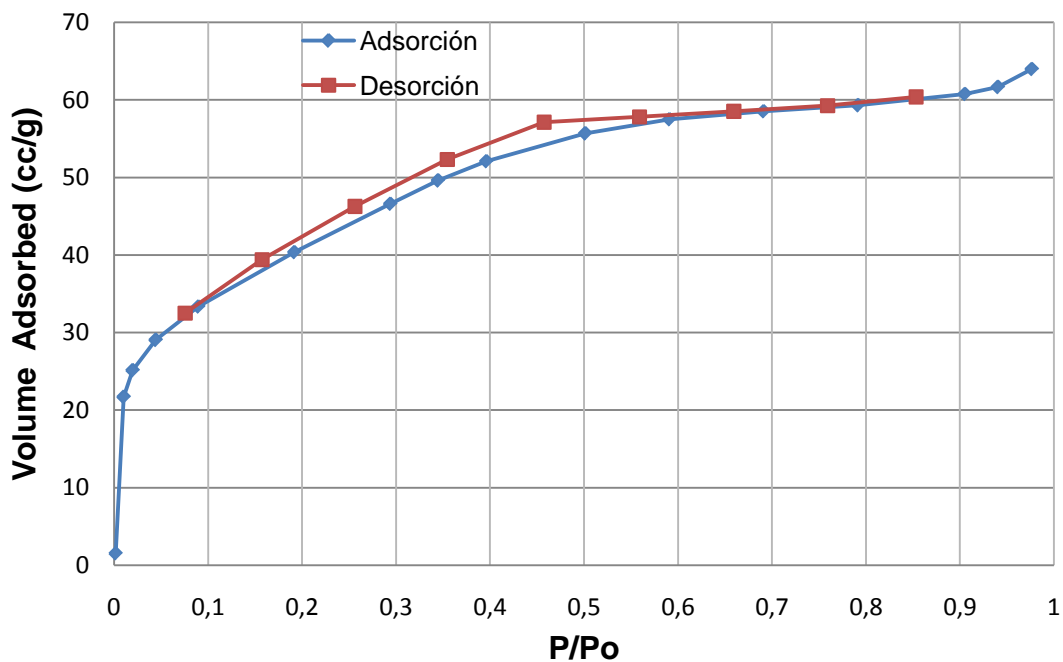


Figura D.2. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ del catalizador Ag(3)HT sintetizados por método hidrotérmico