

DESEMPEÑO DEL TiO_2 MODIFICADO CON Ag EN LA FOTODESINFECCIÓN
DE AGUA BAJO ILUMINACIÓN VISIBLE Y RADIACIÓN SOLAR SIMULADA

ADRIANA TERESA JURADO MORA
DIANA MARCELA SISSA GÓMEZ



UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2011

DESEMPEÑO DEL TiO₂ MODIFICADO CON Ag EN LA FOTODESINFECCIÓN
DE AGUA BAJO ILUMINACIÓN VISIBLE Y RADIACIÓN SOLAR SIMULADA

ADRIANA TERESA JURADO MORA
DIANA MARCELA SISSA GÓMEZ

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
2011

DEDICATORIA

Gracias a Dios por transmitirme la sabiduría y el conocimiento para lograr esta meta.

A mis padres Teresa Mora y Cesar Jurado por su motivación, su cariño, sus consejos y su apoyo incondicional en la realización de este sueño pues gracias a ellos obtengo una de mis primeros logros personales.

A mi familia, a Cesar Augusto Jurado y Roger Román por su compañía, su confianza y su colaboración en la construcción de esta meta.

A mis amigos, compañeros y profesores por brindarme su amistad, por su ayuda y sus consejos, por compartir sus valiosos conocimientos, pues junto a ellos viví una de mis mejores experiencias de vida.

Adriana Teresa Jurado Mora

DEDICATORIA

A Dios, Señor y creador de todo por darme la sabiduría y fortaleza para alcanzar esta meta.

A mis padres Jorge y Bismarck por su esfuerzo y apoyo incondicional durante este tiempo para el logro de este objetivo.

A mis queridos hermanos Germán, Javier, Claudia y a mi sobrino Julián Andrés por su apoyo y oraciones que me han acompañado todo este tiempo.

A mis amigos, compañeros y profesores.

DIANA MARCELA SISSA GÓMEZ

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a:

COLCIENCIAS por su apoyo económico.

La Universidad Industrial de Santander, en especial a la Escuela de Ingeniería Química por la formación y conocimientos brindados que fueron base para el desarrollo de este trabajo.

Los profesores Sonia Azucena Giraldo y Aristóbulo Centeno por la oportunidad de trabajar en su grupo de investigación; por su constante guía y valiosos aportes a esta investigación.

Todos los miembros del CICAT por su apoyo y colaboración prestada durante el desarrollo de este trabajo, en especial al Doctor Camilo Andrés Castro López 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.

Roger A. Román J. por su aporte intelectual y colaboración para el diseño y ensamble de la cámara de reacción.

Dios, a nuestras familias y amigos, por su apoyo y por ser nuestra fortaleza.

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

INTRODUCCIÓN	16
1. MARCO TEÓRICO	17
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	23
2.1. Síntesis decatalizadores	23
2.1.1. Materiales y Reactivos	23
2.1.2. Método síntesis hidrotérmal	23
2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES	24
2.2.1. Difracción de Rayos X (DRX).....	24
2.2.2. Adsorción - Desorción de Nitrógeno	24
2.2.3. Espectroscopia Infrarrojo (FTIR).....	25
2.2.4. Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS)	25
2.3. Evaluación Fotocatalítica	25
2.3.1. Cultivo de <i>E. coli</i> ATCC 11229.....	25
2.3.2. Reacción de fotodesinfección de <i>E. coli</i> en agua	26
2.3.2.1. Radiación solar simulada	27
2.3.2.2. Luz visible (blanca)	27
2.3.2.3. Oscuridad	27
2.3.3. Determinación del tiempo de desinfección efectiva (TDE ₂₄)	28
2.3.4. Estabilidad de fotocatalizadores	28
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	29
3.1. Caracterización de los fotocatalizadores	29
3.1.1. Difracción deRayos X (DRX).....	29
3.1.2. Adsorción - Desorción de Nitrógeno	30
3.1.3. Espectroscopía Infrarroja (FTIR)	31
3.1.4. Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS)	32
3.2. Actividad Fotocatalítica.....	34
3.2.1. Radiación solar simulada a 250 W/m ² y 400W/m ²	34

3.2.2. Luz visible 36

3.2.3. Oscuridad 37

CONCLUSIONES..... 39

RECOMENDACIONES 40

ANEXOS..... 47

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagrama energético de un semiconductor durante el proceso de foto-oxidación.....	19
Figura 2. Esquema de procesos redox que ocurren en la interfaz TiO_2 -electrolito bajo radiación solar.....	20
Figura 3. Esquema de degradación fotocatalítica en solución acuosa del TiO_2 dopado con plata bajo irradiación UV-A.....	22
Figura 5. FTIR de los catalizadores TiO_2 intrínseco y $\text{Ag}(x)/\text{TiO}_2$	32
Figura 6. DRS de los catalizadores sintetizados con $\text{Ti}(\text{O-But})_4$, a) TiO_2 , b) $\text{Ag}(2)/\text{TiO}_2$, c) $\text{Ag}(4)/\text{TiO}_2$ y d) $\text{Ag}(8)/\text{TiO}_2$	33
Figura 7. Fotodesinfección de agua con <i>E. coli</i> bajo radiación solar simulada a 250 W/m^2 a) TiO_2 intrínseco y b) $\text{Ag}(x)/\text{TiO}_2$	34
Figura 8. Fotodesinfección de agua con <i>E. coli</i> bajo radiación solar simulada a 400 W/m^2 a) TiO_2 intrínsecos y b) $\text{Ag}(x)/\text{TiO}_2$	35
Figura 9. Desinfección fotocatalítica de agua con <i>E.coli</i> de los catalizadores TiO_2 intrínsecos y $\text{Ag}(x)/\text{TiO}_2$ bajo radiación visible.	36
Figura 10. Desinfección fotocatalítica de agua con <i>E. coli</i> de los catalizadores TiO_2 intrínsecos y $\text{Ag}(x)/\text{TiO}_2$ en ausencia de luz.	37

LISTA DE TABLAS

Pág.

Tabla 1. Propiedades texturales de los catalizadores preparados.	30
--	----

ANEXOS

ANEXO A. CÁMARA DE REACCIÓN.....	47
ANEXO B. TIEMPOS DE DESINFECCIÓN EFECTIVOS (TDE ₂₄) DE LOS CATALIZADORES.....	49
ANEXO C. ISOTERMAS DE ABSORCIÓN Y DESORCIÓN DE N ₂	50

RESUMEN

TITULO: DESEMPEÑO DEL TiO₂ MODIFICADO CON Ag EN LA FOTODESINFECCIÓN DE AGUA BAJO ILUMINACIÓN VISIBLE Y RADIACIÓN SOLAR SIMULADA*

AUTORES: ADRIANA TERESA JURADO MORA, DIANA MARCELA SISSA GÓMEZ**

PALABRAS CLAVES: Fotocatálisis heterogénea, TiO₂-Ag, síntesis hidrotermal, *E. coli*.

La fotocatalisis heterogénea hace parte de las Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAO's), siendo así una tecnología eficiente, económica y de fácil aplicabilidad utilizada para la descontaminación y desinfección; la capacidad de degradar compuestos orgánicos, entre otros, se debe a la formación de especies reactivas oxidantes (ROS). Varios estudios han evidenciado su efectividad utilizando como catalizador TiO₂ modificado con metales de transición.

Fotocatalizadores sintetizados y modificados con Ag fueron preparados con el fin de mejorar la respuesta del TiO₂, ampliando la absorción de luz de los catalizadores hacia el rango visible del espectro y por tanto su efectividad en la fotodesinfección de agua.

Fotocatalizadores de TiO₂ y Ag(x)/TiO₂ con concentraciones 0,5; 2,0; 4,0 y 8,0% molar de Ag fueron evaluados bajo tres condiciones de reacción: radiación solar simulada, luz visible y oscuridad. El método de síntesis de los fotocatalizadores fue el hidrotermal. El microorganismo modelo utilizado para la desinfección de agua fue *E.coli* ATCC11229.

Los resultados obtenidos muestran un aumento en la fotoactividad del TiO₂ debido a la absorción de luz visible, generando el efecto plasmónico en la superficie de las partículas de Ag. También se evidencia que la fotoactividad está influenciada por el precursor de Ti y la concentración de Ag en el fotocatalizador. Los fotocatalizadores fueron caracterizados con técnicas como DRX, FTIR, DRS y Absorción y desorción de Nitrógeno.

Este trabajo se realizó en el Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT) de la escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander con el apoyo de COLCIENCIAS.

*Proyecto de Grado

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

ABSTRACT

TITLE: PERFORMANCE OF Ag-TiO₂ PHOTOCATALYSTS TOWARDS THE PHOTOCATALYTIC DISINFECTION OF WATER UNDER VISIBLE LIGHTING AND SOLAR SIMULATED LIGHT IRRADIATIONS

AUTHORS: ADRIANA TERESA JURADO MORA, DIANA MARCELA SISSA GÓMEZ**

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

Heterogeneous Photocatalysis is part of the Advanced Technologies Oxidation (TAO's) making it an efficient, economical and easy to use even in decontamination and disinfection; the ability to degrade organic compounds, among others, due to the formation of reactive oxidants species (ROS). Several studies have showed great effectiveness using TiO₂ modified with transition metals as a catalyst.

Synthesized and modified photocatalysts with Ag were made in order to improve TiO₂ development, increasing light absorption catalysts to the visible spectral range and therefore its effectiveness in water photodisinfection.

TiO₂ and Ag(x)/TiO₂ photocatalysts with 0,5; 2,0; 4,0 and 8,0% molar concentrations of Ag were evaluated under three reactions conditions: emulated sunlight, visible light and darkness. Hydrothermal was the synthesis method for the photocatalysts. *E.coli* ATCC11229 was used in order to do the water treatment.

The outcomes showed an increase in the TiO₂photoactivity due to the absorption of visible light, generating the plasmonic effect in the particles Ag surface. This also showed that Ti precursor and Ag concentration in the photocatalyst have a real influence in the photoactivity. Photocatalysts were characterized by means of XRD, FTIR, DRS and nitrogen absorption and desorption analyses.

This work was developed in the Catalysis Research Centre (CICAT), Chemical Engineering department, Universidad Industrial de Santander and with the support of COLCIENCIAS.

*Degree Project

**Physical-Chemical school of Engineering.

Prof. Sonia A. Giraldo. Prof. Aristóbulo Centeno

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de nuevas técnicas para la desinfección de agua ha tomado gran interés en la comunidad científica ya que este recurso escasea cada día más. Es así como la fotocatalisis heterogénea (FH), que forma parte de las técnicas de oxidación avanzadas (TAO's), han adquirido gran importancia por ser un recurso eficiente y económico que emplea el TiO_2 y luz UV [1].

Diversos trabajos se han realizado para mejorar la fotoactividad del TiO_2 ampliando la absorción de luz del mismo hacia el rango visible, ya que para la excitación de los electrones toma longitudes de onda de la región UV; esto se puede lograr con el dopaje del catalizador, ya sea modificando la superficie o sustituyendo iones de la red [2].

Estudios recientes han revelado que el dopaje del TiO_2 con metales de transición (Ag, Au, Pt y Pd) amplía la región espectral hacia el rango visible y evitan la recombinación de las parejas e^-/h^+ que se generan al irradiar el TiO_2 con luz UV. Además, la Ag resulta atractiva en aplicaciones de desinfección fotocatalítica debido a sus propiedades bactericidas y bacteriostáticas que favorecen la inactivación de microorganismos [3, 4,5].

En este trabajo se reporta la síntesis hidrotérmal de TiO_2 intrínseco y modificado con diferentes concentraciones de Ag y el estudio de su fotoactividad en la inactivación de *E. coli* bajo radiación solar simulada, luz visible y en ausencia de luz. También se realizó la caracterización del material con las técnicas DRX, Adsorción-Desorción de nitrógeno, DRS y FTIR y con el fin de ver la influencia de la plata en la estructura y propiedades del catalizador.

1. MARCO TEÓRICO

El campo de aplicación de la catálisis abarca tanto la prevención de la contaminación mediante la elaboración de nuevas rutas catalíticas más limpias, como la degradación de contaminantes recalcitrantes a los tratamientos convencionales de eliminación y la inactivación de microorganismos patógenos. La fotocatalisis heterogénea (FH) forma parte de las llamadas TAO's (tecnologías avanzadas de oxidación) que comprenden la generación de especies reactivas oxidantes (ROS), por la acción de reducción del O_2 y oxidación del H_2O , como los radicales hidroxilo (OH^\bullet), los cuales reaccionan rápidamente y en forma no selectiva con los contaminantes orgánicos degradándose a CO_2 , agua e iones inorgánicos [1,3,4, 6].

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (el fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha). En la región interfacial entre el sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos [7]. Este proceso se ve afectado por varios parámetros como la temperatura de reacción, intensidad de la luz y el tiempo de desinfección efectivo (TDE_{24}) (tiempo necesario para abolir el recrecimiento de bacterias después de un periodo definido en la oscuridad (24 o 60 h), luego de haber terminado la reacción) [8, 9]

Actualmente el TiO_2 es el semiconductor más utilizado ya que es química y biológicamente inerte, es estable frente a la fotocorrosión y corrosión química, es altamente eficiente y su costo es bajo [10].

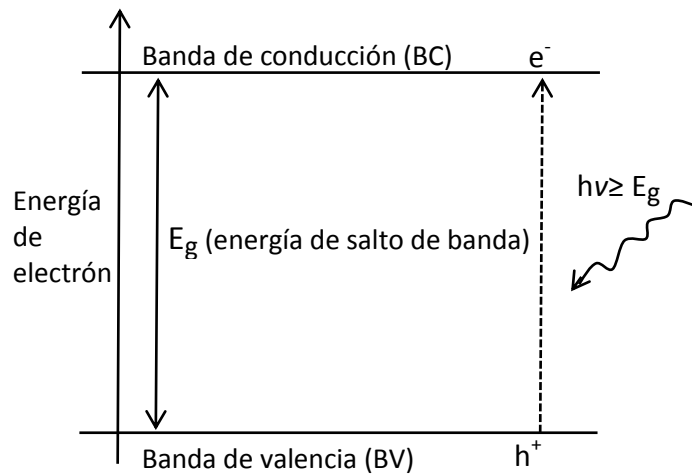
El dióxido de titanio puede ser obtenido mediante diferentes métodos como: sol-gel, hidrotermal, oxidación del tetracloruro de titanio, entre otros. La síntesis Hidrotermal y sol-gel son métodos alternativos de fácil aplicación industrial, rápida,

económica y reproducible [11]; éstos métodos difieren en la cantidad de agua que se utiliza en la hidrólisis, cantidades estequiométricas de agua conducen a la formación del gel en el método sol-gel y cantidades mayores conducen a una suspensión de partículas de TiO_2 en la síntesis hidrotérmica [12]. El TiO_2 se presenta principalmente en tres formas cristalinas: brookita, rutilo y anatasa; esta última no es termodinámicamente la más estable, pero es la más utilizada en cuanto a la fotoactividad en estudios de degradación fotocatalítica debido a su capacidad de adsorber el oxígeno, evitar la recombinación del par e^-/h^+ y favorecer la captura de electrones [6,13,14].

El TiO_2 tiene una banda prohibida (bandgap) que se encuentra entre 3,02-3,23 eV (según si su estructura cristalina es rutilo o anatasa, respectivamente), por tal motivo el TiO_2 solo puede aprovechar del 3- 5% de la intensidad de luz solar, que corresponde a la zona ultravioleta cercana (UV-A), cuyas longitudes de onda (λ) son menores a los 400 nm [2,3].

El principio básico de la FH con TiO_2 ocurre cuando un fotón con una energía $h\nu$ que iguala o supera la energía de la banda prohibida (E_g) del TiO_2 incide sobre éste (Fig.1), es aquí donde se promueve un electrón (e^-), de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), quedando en la primera estados vacíos o huecos (Ec. 1) [15]. En esta situación, se produce una absorción de estos fotones y la formación, de pares electrón-hueco (e^-/h^+).

Figura 1. Diagrama energético de un semiconductor durante el proceso de foto-oxidación.



Fuente: A. García Ripoll [16].

El par (e^-/h^+) portador de carga puede provocar reacciones químicas redox que se presentan en la superficie del sólido excitado o en la región interfacial entre el sólido excitado y la solución, 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 (Fig. 2) [16, 17].

Los huecos fotogenerados al reaccionar con el agua (Ec. 2) o con iones hidroxilo OH^- (Ec. 3), producen los radicales OH^\bullet , muy reactivos sobre la superficie del semiconductor que posteriormente reaccionan con los compuestos orgánicos presentes en el agua. 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) [6, 12].

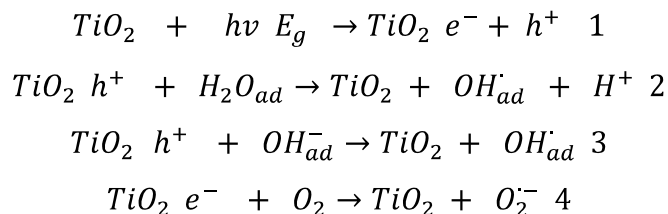
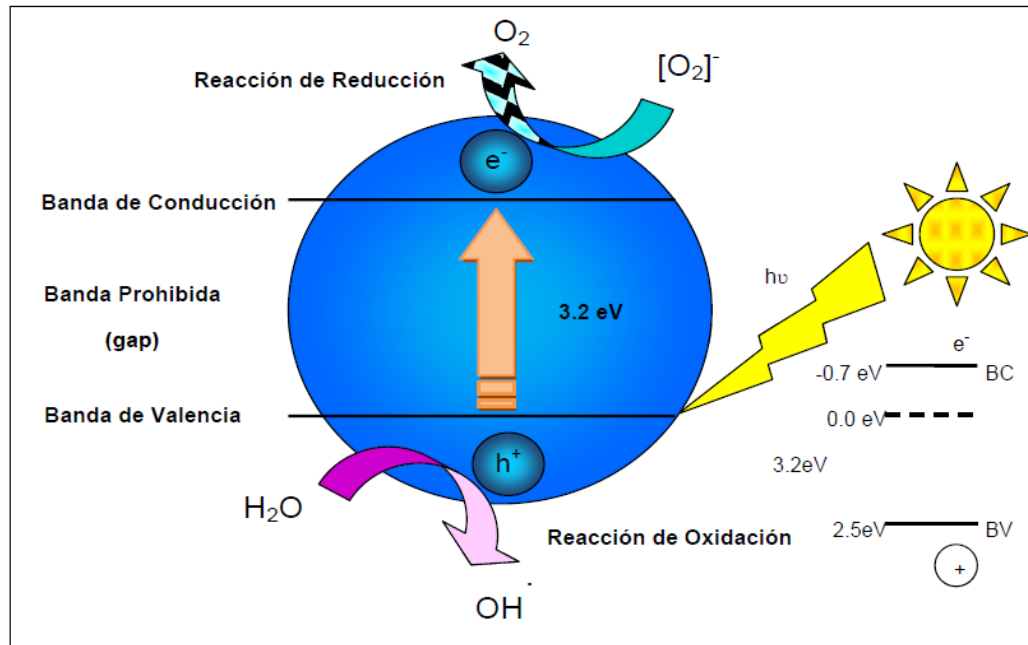


Figura 2. Esquema de procesos redox que ocurren en la interfaz TiO_2 -electrolito bajo radiación solar.



Fuente. CEDEÑO, Verónica [18].

Sin embargo, la eficiencia de los procesos de degradación fotocatalítica con TiO_2 se ve afectada debido a la rápida recombinación del par e^-/h^+ , evitando así las reacciones redox, que conllevan a la formación de especies oxidantes y que causa un desaprovechamiento de la luz irradiada [12,19]. Por tal motivo, estudios recientes buscan evitar el problema de la recombinación y así aumentar la fotoactividad del TiO_2 , en donde se ha propuesto la modificación de la estructura electrónica del TiO_2 usando metales de transición como Ag, Au, Pt y Pd, éste proceso conocido como dopaje, hace que los iones metálicos (M^+) actúen como una trampa de electrones e^-_{BC} y así puedan 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 en 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

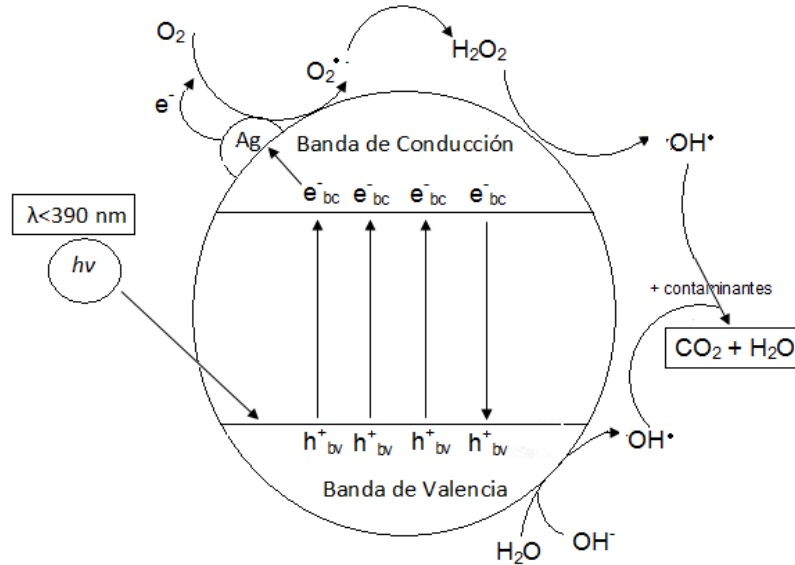
otros fotones de menor energía a la E_g del TiO_2 , ya que las longitudes de onda del rango visible son menos energéticas que aquéllas del rango UV-A aprovechadas por el TiO_2 intrínseco (no dopado) [3].

Uno de estos metales observado por Kondo y Jardim (1991), fue el dopaje del TiO_2 con plata (Fig. 3); al añadir plata, se disminuye la recombinación de los pares e^-/h^+ , modifica las propiedades superficiales y además ayuda a captar más energía del área visible y no necesariamente del UV [2, 13,20].

Por otro lado, al irradiar con luz visible las partículas de plata metálica en la superficie del TiO_2 , los e^- excitados promueven oscilaciones colectivas y posteriormente el aumento del campo eléctrico local de partícula conocido como: superficie de resonancia plasmónica (SPR) [2, 6, 21]. Se cree también que la inducción en la transferencia de dichos e^- en el TiO_2 promueve la generación de especies oxidantes por activación del TiO_2 bajo luz visible. De ahí que, los catalizadores Ag-TiO_2 sean prometedores para ser usados bajo diferentes sistemas de iluminación, (irradiación solar y luz blanca) [6].

Adicionalmente son bien conocidas las propiedades bactericidas de la plata, lo que la hace un material atractivo para controlar el crecimiento bacteriano [2, 4].

Figura 3. Esquema de degradación fotocatalítica en solución acuosa del TiO_2 dopado con plata bajo irradiación UV-A



Fuente. M.A. Behnajady, *et al.* [20].

Los iones Ag son altamente tóxicos para los microorganismos que muestran fuertes efectos biocidas, esto se ha evidenciado en 12 especies de bacterias incluida *E. coli* [4]. Se cree que los iones Ag^+ pueden unirse a la membrana de la pared celular bacteriana (ligeramente negativa) y así alterar su funcionalidad, también pueden interactuar con los grupos sulfhidrilo o tiol ($-\text{SH}$) existentes en las proteínas celulares, lo que resulta en la inactivación de las enzimas respiratorias que conducen a la producción de especies reactivas del oxígeno. De ésta manera se produce la desnaturalización de las proteínas inhibiendo el crecimiento bacteriano, a éste efecto se le conoce como acción oligodinámica en la que, concentraciones muy bajas de Ag ejercen actividad antimicrobiana [21, 22].

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta sección se describen los materiales, equipos y procedimientos utilizados para la obtención de los catalizadores de TiO_2 dopados con diferentes concentraciones de Ag por el método hidrotérmal, así como pruebas para evaluar la fotoactividad de los catalizadores en la desinfección de agua contaminada con *Escherichiacoli* (*E. coli*).

2.1. Síntesis decatalizadores

2.1.1. Materiales y Reactivos

Todos los reactivos utilizados en este trabajo fueron de tipo analítico: Isopropanol (Isop-OH, Merck), ácido nítrico 65% (HNO_3 , Merck). Como fuente de titanio se utilizó el butóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{O-But})_4$; Aldrich), y de plata se usó nitrato de plata (AgNO_3 ; Merck), como blanco se utilizó TiO_2 comercial Degussa P-25. En la evaluación fotocatalítica de la *E.coli* se utilizó para el medio de cultivo Luria Bertani, LB: triptona (Oxoid), extracto de levadura (Oxoid), NaCl (Carlo Erba); Agar recuento (AR; Merck). Se usó agua destilada y esterilizada en todos los experimentos.

2.1.2. Método síntesis hidrotérmal

Al co-solvente Isop-OH se agregó gota a gota el $\text{Ti}(\text{O-But})_4$, con agitación magnética constante de 440 rpm, con una relación volumétrica Isop-OH/ $\text{Ti}(\text{O-But})_4 = 5/1$. Posteriormente se agregó gota a gota 15 μL de HNO_3 , para ajustar el pH a 1,4-1,5. Simultáneamente, se preparó una solución de 2 mL de H_2O destilada con la cantidad de AgNO_3 respectiva para obtener catalizadores con concentraciones de 2,0; 4,0 y 8,0 % molar de plata y se agitó en un vortex (V1 plus, marca BOECO) hasta que los gránulos de sal de plata se disolvieron por completo. Esta última solución se agregó gota a gota a la solución formada por el

Isop-OH, $\text{Ti}(\text{O-But})_4$ y el HNO_3 hasta obtener un gel, este gel se introdujo en autoclave por 3 h con vapor de agua a 120°C y 1,985 KPa. Finalmente se secó por 12h a 60°C en estufa. El sólido obtenido, se pulverizó manualmente y se rotuló como $\text{Ag}(x)\text{-TiO}_2$ donde x es el porcentaje nominal molar de Ag en la matriz de TiO_2 y finalmente se almacenó en oscuridad.

También se preparó por este método un catalizador sin Ag como referencia. Este catalizador se denominó TiO_2 .

2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES

2.2.1. Difracción de Rayos X (DRX)

Este análisis se realizó con el fin de conocer cuáles de las fases cristalinas que forma el TiO_2 están presentes en el catalizador y en qué porcentaje.

Todos los fotocatalizadores sintetizados con $\text{Ti}(\text{O-But})_4$ fueron pulverizados en un mortero de ágata y llevados a un tamaño de $38\mu\text{m}$. Se realizó un barrido continuo con radiación $\text{CuK}\alpha$ 1, a 40 kV y 30mA, el rango de medición fue de 2θ entre 2° y 70° . El equipo utilizado fue un difractómetro de polvo marca SIEMENS modelo D500.

El análisis cualitativo de las fases presentes en las muestras TiO_2 y $\text{Ag}(x)\text{-TiO}_2$ se realizó mediante comparación de los resultados observados con los perfiles de difracción, reportados en la base de datos PDF-2 del International Centre for Diffraction Data (ICDD).

2.2.2. Adsorción - Desorción de Nitrógeno

El análisis de adsorción-desorción de nitrógeno se realizó a todos los fotocatalizadores previamente desgasificados, utilizando como adsorbato N_2 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.

2.2.3. Espectroscopia Infrarrojo (FTIR)

Este estudio se realizó con el fin de conocer que grupos funcionales presentes en el catalizador y evaluar el efecto de los precursores de Ti; para esto todos los fotocatalizadores se irradiaron con un haz de luz (laser de Ne-He), con un rango de longitud de onda entre los 7800 y 350 cm^{-1} . Se utilizó como blanco pastillas de KBr. El equipo utilizado fue un Shimadzu modelo FTIR-8400S y el tratamiento de los datos se efectuó con el programa FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy).

2.2.4. Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS)

Este análisis se realizó con el fin de evaluar los posibles cambios de absorción de luz de los fotocatalizadores. El equipo utilizado fue un Espectrofotómetro UV-2401 PC marca Shimadzu con una esfera de integración S/N 633400054.

Los fotocatalizadores sintetizados con $\text{Ti}(\text{O-But})_4$ fueron expuestos a un barrido continuo con un haz de luz de longitud de onda de 200 a 800 nm. Se utilizó como blanco el sulfato de bario. El análisis de los datos se realizó utilizando el programa UV Robe 2.20.

2.3. Evaluación Fotocatalítica

Los catalizadores sintetizados y el TiO_2 comercial (Degussa P-25) fueron evaluados en medio acuoso para la desinfección fotocatalítica de *E. coli*.

2.3.1. Cultivo de *E. coli* ATCC 11229

El crecimiento de la biomasa se llevó a cabo en un reactor de borosilicato esterilizado, mezclando 100 μL de *E. coli* con 6 mL de medio de cultivo Luria Bertani (LB; 1% p/v triptona, Oxoid; 0,5% p/v extracto de levadura, Oxoid; y 1%p/v

NaCl, Carlo Erba) preparado en agua destilada y esterilizado; el inóculo se mantuvo por 8h en agitación constante a 120 rpm y una temperatura $35\pm 2^{\circ}\text{C}$. Pasado este tiempo se adicionó 25 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 todas las reacciones de fotodesinfección 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), ésta alícuota se centrifugó a 3000 rpm por 15 min, se eliminó el sobrenadante dejando el *pellet* de biomasa celular el cual se lavó con solución salina, se eliminó el sobrenadante y finalmente se resuspendió en agua destilada y esterilizada, por último se agregó al medio de reacción.

2.3.2. Reacción de fotodesinfección de *E. coli* en agua

La reacción se llevó a cabo en un reactor de borosilicato de 50 mL previamente esterilizado, 50 ml de agua destilada y esterilizada con una concentración de bacteria de 10^7 UFC/mL y 0,1 g/L de catalizador. Se evitó la exposición a la luz antes de iniciar el ensayo.

Las muestras tomadas en cada reacción se diluyeron en una solución de NaCl para posteriormente ser sembradas en cajas petri con medio estéril AR. Finalizada la siembra se llevaron las cajas a incubación por 18h a 35°C para su posterior conteo. Las reacciones de fotodesinfección se repitieron 3 veces y cada punto en las curvas representa el promedio de las repeticiones. Las muestras tomadas durante la reacción fueron guardadas en la oscuridad por un periodo de 24h, para luego ser sembradas en AR con el fin de evaluar si hay recrecimiento de *E. Coli* y hallar el tiempo de desinfección efectivo.

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

2.3.2.1. Radiación solar simulada

La radiación solar simulada es proporcionada por la cámara Suntest (CPS+ ATLAS) que está 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. El sistema reacción se sometió a 250 y 400 W/m² de radiación solar simulada, a una temperatura de 35°C y con agitación magnética constante de 440 rpm. El tiempo de reacción fue de 2 h a 250W/m² durante la reacción se tomaron muestras cada 10 min durante los primeros 40 min y de ahí en adelante cada 20 min hasta completar el tiempo de reacción; en los sistemas de reacción a 400 W/m² se tomaron muestras cada 10 min durante 1h.

2.3.2.2. Luz visible (blanca)

Este tipo de luz es proporcionada por una cámara (ver anexo 1), que cuenta con 5 lámparas de luz blanca con una radiación de 13 lux cada una, medida con un luxómetro marca Hagner modelo EC1, control de temperatura e intensidad variable de acuerdo al número de lámparas encendidas. Para los ensayos realizados se utilizaron las 5 lámparas encendidas que proporcionan un potencia de 9,81 W/m², a una temperatura de 29±2 °C y con agitación magnética constante de 440 rpm. El tiempo de reacción fue de 3,5 h en el cual se tomaron muestras a los 15, 30, 60, 90,120 y 210 min.

2.3.2.3. Oscuridad

Para estos ensayos el reactor cargado se ubicó dentro de la cámara (con las lámparas apagadas), se trabajó a una temperatura de 29±2 °C y con agitación magnética constante de 440 rpm. El tiempo de reacción fue de 3h y se tomaron muestras cada hora.

Paralelamente se sometieron a los tres sistemas de reacción (radiación solar simulada, luz visible y oscuridad) tres (3) catalizadores de TiO₂ modificados con Ag sintetizados por el método hidrotérmal en los cuales se modificó el precursor de Ti (Isopropóxido de Ti) pero se mantuvo constante la concentración de Ag; esto con el fin de conocer la influencia del mismo sobre las propiedades del catalizador.

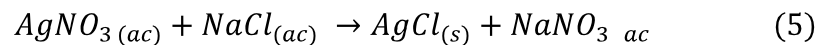
2.3.3. Determinación del tiempo de desinfección efectiva (TDE₂₄)

Para la determinación del TDE₂₄ se almacenaron en oscuridad las muestras tomadas en cada una de las fotoreacciones por un periodo de 24 h para posteriormente realizar el proceso de dilución, siembra en AR y conteo de Unidades Formadoras de Colonia (UFC).

2.3.4. Estabilidad de fotocatalizadores

La presencia de iones Ag en el efluente que queda en el reactor 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 filtrada para separar el *pellet* de bacterias y el catalizador del líquido. Si hay iones Ag en el filtrado, se formara un precipitado producto de la reacción entre el AgNO₃ y el NaCl (Ec 5).

De esta manera se determina si la plata se lixivia de los catalizadores quedando en la solución.



3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

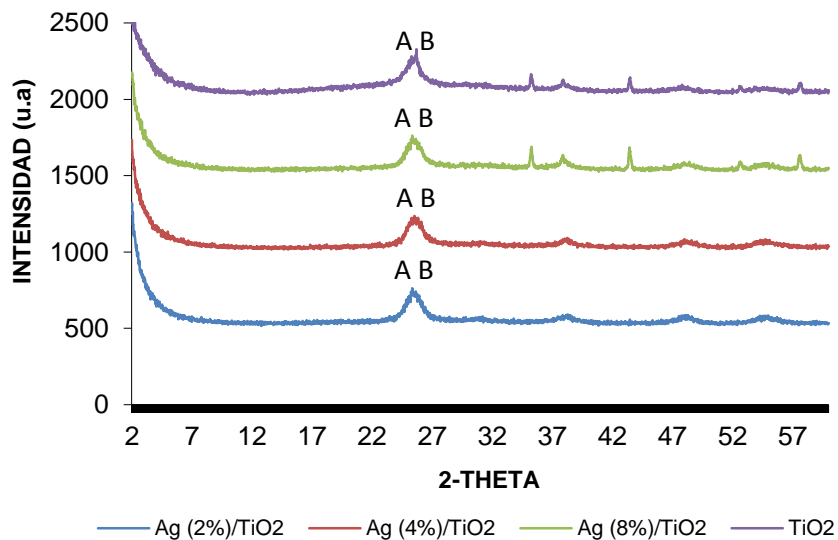
En esta sección se presentan y analizan los resultados obtenidos en las pruebas de fotodesinfección de agua con *E. coli* bajo diferentes sistemas de iluminación, utilizando los catalizadores TiO_2 intrínsecos y los $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ sintetizados mediante el método hidrotérmal, así como su respectiva caracterización.

3.1. Caracterización de los fotocatalizadores

3.1.1. Difracción de Rayos X (DRX)

El análisis DRX muestra la formación de las fases cristalinas de TiO_2 anatasa ($2\theta=25^\circ$) y brookita (no es notorio el pico de ésta fase debido a que se encuentra muy cercano al de la anatasa) (Fig. 4).

Figura 4. DRX de TiO_2 y Ag (x)/TiO_2 ; cuyo precursor fue el $(\text{Ti(O-But)})_4$



En las muestras Ag (X)/TiO₂ no se evidencia la formación de compuestos con Ag debido a las bajas concentraciones del metal usadas durante la síntesis. Adicionalmente, y como era de esperarse no se encontraron fases mixtas de TiO₂ y Ag debido a la diferencia entre los radios atómicos de los iones Ti⁴⁺ y Ag⁺ que son 0,68 y 1,26 Å respectivamente, lo que no permite que iones Ag⁺ reemplacen Ti⁴⁺ en la estructura del TiO₂. Por lo tanto, se espera que los átomos de Ag se ubiquen intersticialmente o estén fijadas en la superficie del TiO₂ sin modificar la estructura.

Se puede inferir que la cristalinidad del catalizador no se ve afectada por la concentración de plata en el mismo, teniendo en cuenta que no hay un cambio significativo en el ancho de los picos de intensidad a 2θ=25°.

3.1.2. Adsorción - Desorción de Nitrógeno

En la Tabla 1 se reportan los resultados obtenidos de las propiedades texturales de los catalizadores preparados.

Tabla 1. Propiedades texturales de los catalizadores preparados.

Catalizador	S _{BET} (m ² /g)	VP (cm ³ /g)	DPP (Å)
TiO₂ Butóxido	373	425,60E-3	45,68
Ag(2)/TiO₂ Butóxido	248	262,95E-3	42,28
Ag(4)/TiO₂ Butóxido	234	230,80E-3	39,38
TiO₂ Isopropóxido	231	-	-
Ag(2)/TiO₂ Isopropóxido	225	254,76E-3	45,34
Ag(4)/TiO₂ Isopropóxido	177	216,37E-3	48,83

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

Se observa que en los catalizadores cuyo precursor fue el $\text{Ti}(\text{O-But})_4$ disminuye el S_{BET} , VP y DPP al aumentar la concentración de Ag. Además, tomando como base los catalizadores intrínsecos, se observa que independiente del precursor de Ti el S_{BET} disminuye a medida que aumenta la concentración de Ag.

La mayor área que reportan los catalizadores en los que se utilizó como precursor $\text{Ti}(\text{O-But})_4$ se atribuye no solo a la composición de solventes mixtos (alcohol-agua), sino a las propiedades químicas del alcóxido precursor en cuanto a la reactividad hacia las reacciones de hidrólisis en la síntesis del catalizador [15, 23].

La disminución del área superficial al aumentar la cantidad de Ag en los catalizadores puede ser debido a la obstrucción de los poros de la superficie de TiO_2 por la presencia de Ag como lo observaron Sobana *et al* [24].

Los catalizadores sintetizados presentan isothermas semejantes tipo IV propias de los sólidos mesoporosos ($20 < \text{DPP} < 500 \text{ \AA}$), (ver anexo C). El ciclo de histéresis que presentan los catalizadores son de tipo H2 (Tipo E de *de Boer*), que está asociado con partículas esféricas y poros en forma de tintero [14, 25, 26]. La poca diferencia que se presenta entre las histéresis en los catalizadores Ag y $\text{Ag}(x)/\text{TiO}_2$ se atribuye a la estructura de la red de poros, entre más interconectado se encuentre la red de poros la inflexión de la isothermas de desorción se moverá más hacia la derecha [27].

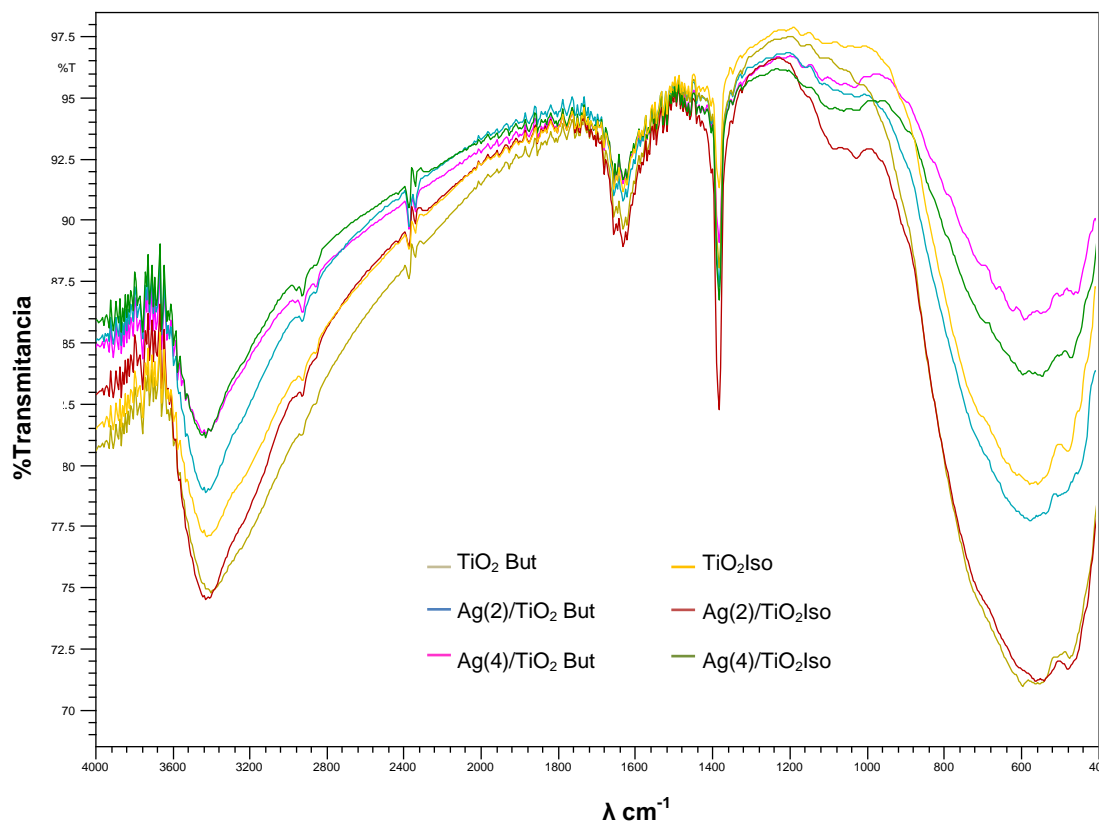
3.1.3. Espectroscopía Infrarroja (FTIR)

En la Figura 5 se presenta el espectro infrarrojo para los catalizadores de TiO_2 intrínsecos y $\text{Ag}(x)/\text{TiO}_2$.

El espectro muestra una banda alrededor de los 3400 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de los grupos OH. El pico alrededor de los 1630 cm^{-1} está asociado a las vibraciones tipo tijera de los protones del H_2O absorbida. También se puede

observar un pico alrededor de los 1390 cm^{-1} corresponde a la presencia de NO_3^- por la acción del HNO_3 y el precursor de la Ag, así como la presencia de la banda entre los 650 cm^{-1} y 450 cm^{-1} característica de enlaces Ti-O-Ti. [28, 29]

Figura 5. FTIR de los catalizadores TiO_2 intrínseco y $\text{Ag}(x)/\text{TiO}_2$.

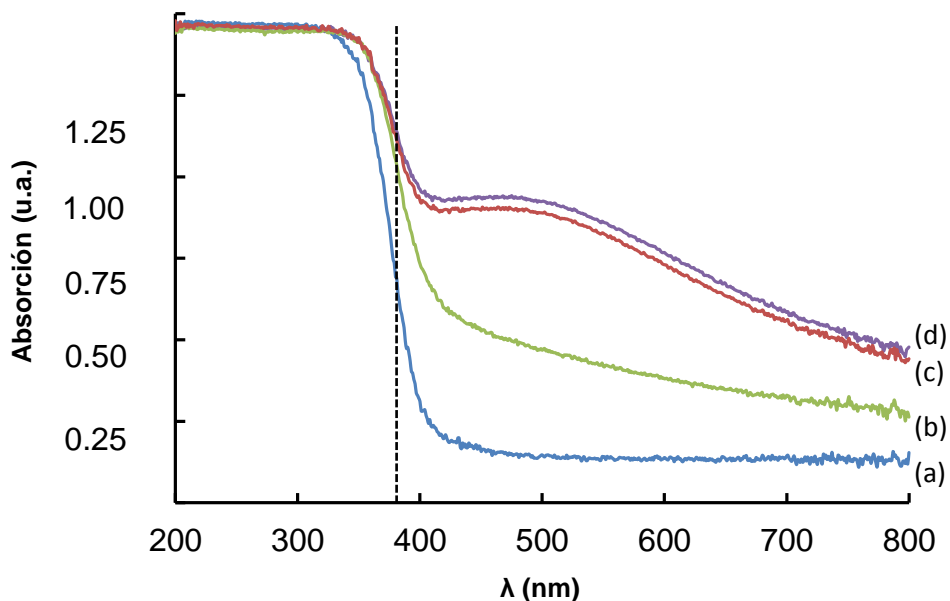


3.1.4. Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS)

En el caso de los catalizadores de TiO_2 intrínsecos y los $\text{Ag}(x)/\text{TiO}_2$, se observa fundamentalmente la transición de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción, que en el caso del TiO_2 corresponde a la región ultravioleta hasta 370 nm donde hay un decaimiento rápido de la absorción como se observa en la Fig 6. El borde de absorción en estos fotocatalizadores está centrado en

torno a 380 nm, el cual corresponde a la banda de transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$ (transición del band gap) [30].

Figura 6.DRS de los catalizadores sintetizados con $Ti(O-But)_4$, a) TiO_2 , b) $Ag(2)/TiO_2$, c) $Ag(4)/TiO_2$ y d) $Ag(8)/TiO_2$.



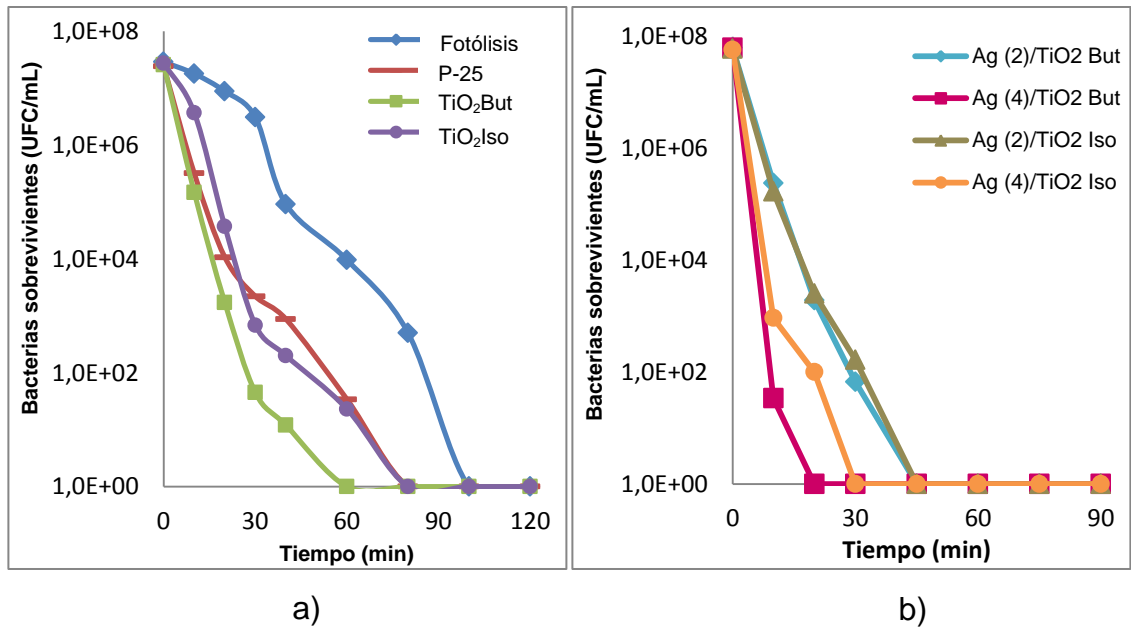
Se observa adicionalmente que con el aumento de Ag en la matriz del material hay un aumento significativo en la absorción en el rango visible, la presencia del hombro ~480 nm sugiere la presencia de un efecto plasmónico promovido en la superficie del material por la presencia de nanopartículas de Ag [6]. Esta absorción en el rango visible amplía el espectro de absorción y puede conducir a un aumento de la fotoactividad bajo radiación visible.

3.2. Actividad Fotocatalítica

3.2.1. Radiación solar simulada a 250 W/m^2 y 400 W/m^2

Los resultados de la fotodesinfección de *E. coli* utilizando los catalizadores de TiO_2 intrínsecos y $\text{Ag}(x)/\text{TiO}_2$ con radiación solar simulada a 250 W/m^2 , se muestran en la Figura 7 a) y b) respectivamente.

Figura 7. Fotodesinfección de agua con *E. coli* bajo radiación solar simulada a 250 W/m^2 a) TiO_2 intrínsecos y b) $\text{Ag}(x)/\text{TiO}_2$

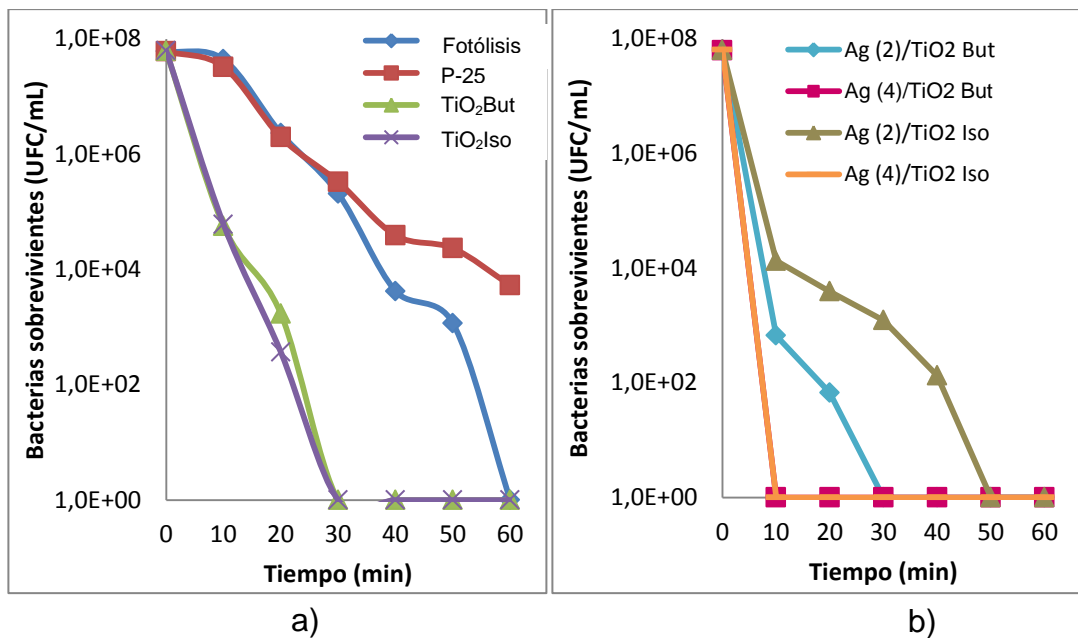


De la figura 7 podemos inferir que en los catalizadores intrínsecos y $\text{Ag}(x)/\text{TiO}_2$ el precursor del Ti influye en su desempeño fotocatalítico haciendo más eficientes aquellos cuyo precursor fue el $(\text{Ti}(\text{O-But})_4)$, esto se atribuye a que el alcóxido es más pesado y menos reactivo en cuanto a la hidrólisis en síntesis; adicionalmente resultados concuerdan con lo obtenido en la caracterización ya que los catalizadores con éste precursor reportan mayor área superficial [23]. En cuanto a los catalizadores dopados con Ag se observa que se presenta una disminución en

el tiempo de inhibición de *E. coli* respecto a los intrínsecos, así como un mejor rendimiento en la desinfección al aumentar la concentración de Ag. Esto corrobora la información dada por el DRS en donde la cantidad de plata amplía el rango de luz absorbida, mejorando así la fotoactividad del catalizador.

Los resultados de la fotodesinfección de *E. coli* con radiación solar simulada a 400 W/m^2 utilizando los catalizadores intrínsecos y $\text{Ag}(x)/\text{TiO}_2$, se muestran en la Figura 8.

Figura 8. Fotodesinfección de agua con *E. coli* bajo radiación solar simulada a 400 W/m^2 a) TiO_2 intrínsecos y b) $\text{Ag}(x)/\text{TiO}_2$



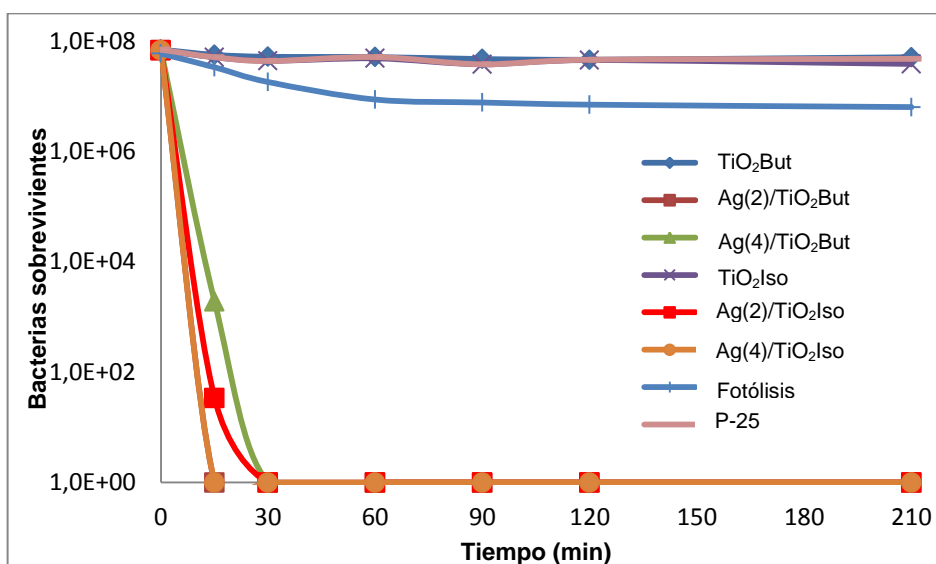
En el caso de los catalizadores intrínsecos (Fig. 8a) al aumentar la potencia de luz solar simulada no se presentan diferencias en los tiempos de desinfección. Al comparar las tendencias y los tiempos de desinfección con los observados en la Fig. 7a se ve una disminución de 30 min en el tiempo de desinfección. Por otro lado, se observa en el desempeño de los fotocatalizadores de TiO_2 modificados con Ag que el proceso de desinfección es más rápido con el aumento de la

potencia de radiación. Lo anterior corrobora en parte que el proceso de desinfección corresponde a un proceso fotocatalítico heterogéneo. Cabe resaltar que la fotólisis presenta un efecto bactericida por la absorción de UV-A que inhibe la replicación de los microorganismos, la oxidación de compuestos intracelulares y luz infrarroja que destruye las proteínas esenciales del microorganismo [6].

3.2.2. Luz visible

En la Figura 9 se presentan los resultados de la fotodesinfección bajo radiación visible para los catalizadores TiO_2 intrínsecos y los $\text{Ag}(x)/\text{TiO}_2$.

Figura 9. Desinfección fotocatalítica de agua con *E.coli* de los catalizadores TiO_2 intrínsecos y $\text{Ag}(x)/\text{TiO}_2$ bajo radiación visible.



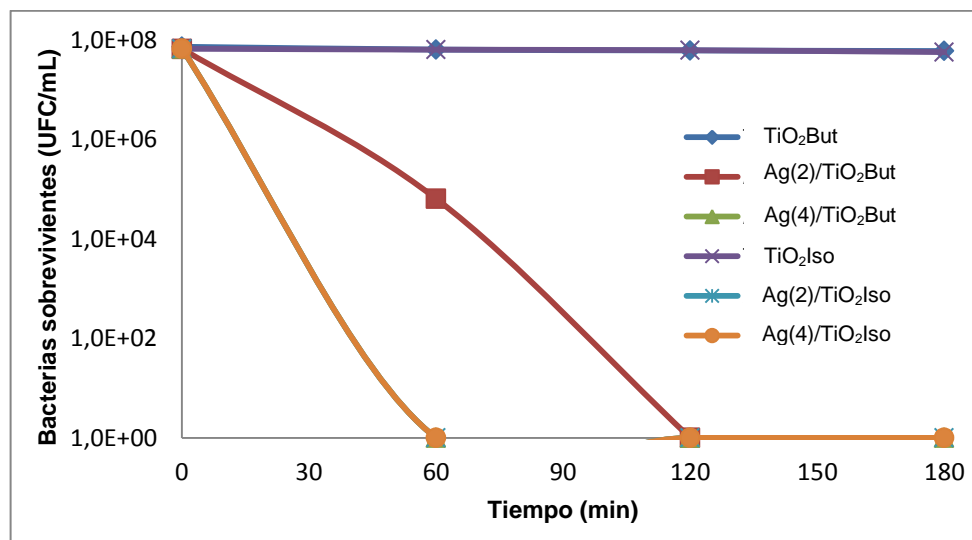
Las lámparas escogidas presentan un pico mayoritario de emisión a la longitud de onda de activación de la plata observado en el análisis DRS (~480nm). Esta radiación específica podría mejorar los procesos fotocatalíticos y promover la generación de especies altamente efectivas en la desinfección como el radical hidroxilo y el oxígeno singulete. Además, la parte ultravioleta del espectro de la

lámpara de radiación solar utilizada tiene un 5% de UV lo que en algunos casos puede generar recombinación de electrones disminuyendo la fotoactividad cuando el TiO_2 es modificado con metales de transición [6]. Por lo tanto, es de esperarse que bajo radiación solar haya efectos contrarios por presencia de UV y Vis, mientras que solo bajo visible hay activación de la Ag promoviéndose la fotoactividad.

3.2.3. Oscuridad

En la Figura 10 se presentan los resultados de las reacciones de fotodesinfección en ausencia de luz.

Figura 10. Desinfección fotocatalítica de agua con *E. coli* de los catalizadores TiO_2 intrínsecos y $\text{Ag}(x)/\text{TiO}_2$ en ausencia de luz.



En ausencia de luz los fotocatalizadores intrínsecos presentan poca o nula fotoactividad. Por otra parte, los catalizadores dopados con una mayor concentración de Ag tienen mayor velocidad de desinfección, independientemente del precursor de Ti utilizado en la síntesis, por tanto se atribuye la inactivación de

E. coli a la formación de especies oxidantes como el radical hidroxilo (OH^\bullet) que se forman en la reacción fotocatalítica, que actúa simultáneamente con la acción bacteriostática de la plata que al unirse a la membrana de la pared celular, la daña y altera su funcionalidad a través de la degradación de lipopolisacárido y el posterior aumento de la permeabilidad en la membrana o el daño del ADN [12]; además Sondi y Salopek-Sondi [31] atribuyen la formación de “hoyos” en la membrana de *E. coli* a la presencia de nanopartículas de Ag en la misma.

En general, estos resultados permiten establecer que la modificación de los catalizadores de TiO_2 con Ag conducen a una disminución apreciable del tiempo de exposición a la luz UV necesaria para la eliminación de la población bacteriana de *E. coli*, además activan el material bajo luz visible.

Los catalizadores de TiO_2 intrínsecos presentan un cambio significativo (50%) en el tiempo de desinfección de *E. coli* cuando se irradian con luz solar simulada y esto se atribuye al cambio de la potencia, de manera que a mayor potencia mayor velocidad de desinfección. Entre tanto, cuando están bajo radiación visible tienen un comportamiento similar a cuando hay ausencia de luz, esto debido a que no se tiene la energía suficiente para lograr generar el par e^-/h^+ . En cambio los catalizadores $\text{Ag}(x)/\text{TiO}_2$ muestran que la velocidad de desinfección se favorece cuando se aumenta la concentración de Ag y se irradia con luz visible.

A la suspensión obtenida después del tiempo de irradiación se efectuó la prueba de cloruro [ver ítem 2.3.4.] para determinar la estabilidad del catalizador, dando como resultado la no formación de cloruro de plata en la solución. Es decir, los catalizadores son estables durante la reacción.

CONCLUSIONES

La modificación del TiO₂ con plata por síntesis hidrotérmal amplía la absorción de luz hacia el rango visible del espectro mejorando su fotoactividad, y por ende mostrando un mejor desempeño en la desinfección de *E. coli*, adicionalmente esta fotoactividad se ve favorecida por la acción bacteriostática de la Ag capaz de inhibir el crecimiento bacteriano incluso en ausencia de luz UV y visible.

El incremento en la fotoactividad se ve reflejada con el aumento de la concentración de Ag en los catalizadores Ag(x)/TiO₂, disminuyendo el tiempo de exposición a la luz; esto se atribuye a el efecto plasmónico en la superficie del catalizador que permite una mayor transferencia de electrones fotoexcitados de la BC de la Ag al TiO₂.

RECOMENDACIONES

Realizar caracterizaciones al material que permitan determinar el estado fundamental de la plata en el fotocatalizador.

Estudiar el material $\text{Ag}(x)/\text{TiO}_2$ en aguas reales, para observar los posibles cambios en su fotoactividad y estabilidad por la presencia de iones en solución, la existencia de coliformes, la influencia del pH y la temperatura, entre otros.

Determinar la concentración óptima de Ag, que permita visualizar mejor la actividad fotocatalítica del $\text{Ag}(x)/\text{TiO}_2$ sobre *E. Coli* ATCC11229.

BIBLIOGRAFIA

[1] QUISPE, Luz. *et al.* Nuevos óxidos de titanio dopados (Yb, Nd, La y Li) para la reducción fotocatalítica de cromo hexavalente. En : Revista Boliviana De Química. Vol. 27, No.1(Sept.,2010). 49 p. ISSN 0250-5460.

[2] Michael K. Seery, Reenamole George, Patrick Floris, Suresh C. Pillai. Silver doped titanium dioxide nanomaterials for enhanced visible light photocatalysis. En : Journal of Photochemistry and Photobiology. No.189 (2007). 258–263 p.

[3] CASTRO, Camilo. Desarrollo de fotocatalizadores para la desinfección heliofotocatalítica de agua. Dopado y codopado del dióxido de titanio. Bucaramanga. 2009. Propuesta de Tesis Doctoral. Universidad Industrial de Santander.

[4] SUNG KIM, Jun. *et al.* Antimicrobial effects of silver nanoparticles. Nanomedicine. En : Nanotechnology, Biology, and Medicine. Vol 3. No.1 (2007). 95 p.

[5] CACHAZA, J. M., et al. Desarrollo de Materiales Fotocatalíticos para la Degradación de Contaminantes Orgánicos. Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico del Agua (C.I.D.T.A.). Universidad de Salamanca. Campus Unamuno 37007 Salamanca.

[6] CASTRO, Camilo. Transition metal modifications on TiO₂: Development of materials for the photocatalytic disinfection of water. Bucaramanga. 2010. Tesis Doctoral. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Disponible en línea en el catálogo de la biblioteca de la Universidad Industrial de Santander: <<http://tangara.uis.edu.co/biblioweb/>>.

[7] DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F. y LITTER, M. I..Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. (s.f.). [en línea] <<http://www.psa.es/webeng/solwater/files/CYTED01/06cap01.pdf>> [Citado el 10 de Mayo de 2011].

[8] ROMERO, Carlos y SALAZAR, Oscar. Potabilización de agua por medio de procesos heliofotocatalíticos. Bucaramanga, 2009. Tesis de Grado (Ingeniería Química). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Disponible en línea en el catálogo de la biblioteca de la Universidad Industrial de Santander: <<http://tangara.uis.edu.co/biblioweb/>>.

[9] RINCÓN, A.G., GIRALDO, S.A., PULGARÍN, C..Desinfección de agua por fotocatalisis. Aspectos básicos. En: "Solar SafeWater", 203-225 p.

[10] Capítulo 1, Introducción. [en línea] <<http://bibliotecavirtual.unl.edu.ar:8180/tesis/bitstream/1/74/2/cap1.pdf>> [Citado el 30 de Junio de 2011].

[11] CRUZ-YUSTA, M., et al. Crecimiento y caracterización de nanopartículas de TiO₂ mediante síntesis sol-gel e hidrotermal . X Congreso Nacional de Materiales, 18 -20 Junio de 2008. (Donostia – San Sebastián), Valencia. Instituto Tecnológico de la Construcción AIDICO.

[12] GÓMEZ, Diana y MORENO, Liliana. Influencia de la plata como dopante del TiO₂ en procesos fotocatalíticos. Bucaramanga, 2010. Tesis de Grado (Ingeniería Química). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Disponible en línea en el catálogo de la biblioteca de la Universidad Industrial de Santander: <<http://tangara.uis.edu.co/biblioweb/>>.

[13] ALTIMIRA BOTIFOLL, Clara y CARBÓ GUIRAL, Mercè. (s.f.). [en línea] .
<ftp://ftp-urgell.upc.es/Quimica/M.Graells/PFC/2009-JUN_Clara_Altimira_Merc%E8_Carb%F3/PFC2_Clara%20Altimira_Merce%20Carbo.pdf> [citado el 12 de Abril de 2011].

[14] ADÁN DELGADO, M^a Cristina. Fotocatalizadores nanoestructurados de TiO₂ y Fe-TiO₂ para la degradación de compuestos aromáticos en medio acuoso empleando luz solar. Madrid, 2008. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma De Madrid. Facultad De Ciencias. Departamento de Química Física Aplicada.

[15] REYES, Sonia. Evaluación del efecto de las variables de síntesis de TiO₂ en fase líquida sobre su fotoactividad. Bucaramanga, 2009. Tesis de Grado (Ingeniería Química). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Disponible en línea en el catálogo de la biblioteca de la Universidad Industrial de Santander: <<http://tangara.uis.edu.co/biblioweb/>>.

[16] GARCÍA RIPOLL, Ana. Aumento de biodegradabilidad y eliminación de plaguicidas en efluentes acuosos mediante métodos de oxidación avanzada (fotocatálisis solar). Tesis doctoral. Universitat Politècnica de València. Departamento de Ingeniería Textil y Papelera. ISBN 978-84-691-6259-0.

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

[18] CEDEÑO, Verónica. Estudio de degradación de lignina asistida por fotosemiconductores TiO₂, CeO₂, BiMoO₆ y Bi₂W₂O₉ impurificados con nitrógeno en presencia de energía UV y visible. Michoacán. 2011. Tesis de grado (Maestra

en Ciencias en Ingeniería Ambiental). Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Facultad de Ingeniería Química.

[19] PEIRÓ MUÑOZ, Ana Ma. Nuevas aportaciones al desarrollo de metodologías en química verde : Eliminación Fotocatalítica de contaminantes fenólicos, Preparación de fotocatalizadores mediante procesos químicos suaves. Barcelona, 2003, 135 p. Tesis doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona. Unitat de Química Física. Departament de Química.

[20] BEHNAJADY, M.A.; MODIRSHAHLA N. y SHOKRI M. Enhancement of photocatalytic activity of tio2 nanoparticles by silver doping: photodeposition versus liquid impregnation methods. En: Global NEST Journal, Vol 10, No 1 (2008). 1-7 p.

[21] AKHAVAN, O. Lasting antibacterial activities of Ag–TiO₂/Ag/a-TiO₂ nanocomposite thin film photocatalysts under solar light irradiation. En : Journal of Colloid and Interface Science. Vol. 336. (Agust., 2009). 117 p.

[22] TORTORA, Gerard J.; FUNKE, Berdell R. y CASE Christine L. Introducción a la microbiología. 9 ed. España :Médica Panamericana, 2007. 201 p.

[23] LLANO, Biviana., et al. Síntesis, caracterización y evaluación fotocatalítica de óxidos mixtos Titanio-Silicio. En :Scientia Et Technica. Vol. XIII, No.036 (Septiembre,2007); pp. 319-324. ISSN 0122-1701.

[24] SOBANA, N., MURUGANADHAM, M. y Swaminathan, M..Nano-Ag particles doped TiO₂ for efficientphotodegradation of Directazo dyes. En :Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 258 (Jun., 2006) 124–132 p. [en línea] <<http://wenku.baidu.com/view/a3a48766783e0912a2162a8a.html>> [Citado el 02 de Junio de 2011].

[25] ESPARZA, J. M. Estudio Experimental y Numéricode Procesos de Sorción de N_2 en Sólidos Porosos Modelo. 2002. Tesis de grado doctoral, Universidad Autónoma Metropolitana, Cap 1. [en línea]. <<http://148.206.53.231/UAMI14132.PDF>> [Citado el 31 de Julio de 2011].

[26] JIMÉNEZ, Consuelo; SOTO, Juan y VILLAESCUSA, Luis. Química física para ingenieros químicos. Ed. 1°. España :UPV , 2006 : Universidad Politécnica de Valencia. 174 p. ISBN 8497059468, 9788497059466.

[27] RUBINOS GONZÁLEZ, David. Utilización de lodos rojos de bauxita en la contención e inactivación de residuos tóxicos y peligrosos. Tesis Doctoral. 304 p. Universidad Santiago de Compostela. Facultad de Farmacia.

[28] HERNÁNDEZ, J. M.; GARCÍA, L. A. y ZEIFERT, B. H. Síntesis y Caracterización de Nanoparticulas de N-TiO₂ - Anatasa. En : Superficies y Vacío : Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales. Vol. 21, No. 4 (Dic., 2008). 1-5 p. ISSN 1665-3521. [En línea] <http://smcsyv.fis.cinvestav.mx/supyvac/21_4/SV2140108.pdf> [Citado 15 de Junio de 2011].

[29]CHEN, Guang Mei y HUANG, Yi Ping. Deconvolution Method for Determination of the Nitrogen Content in Cellulose Carbamates. En :ChineseChemicalLetters Vol. 12, No. 4 (2001). 365 – 368 p.

[30] ADÁN DELGADO, M^a Cristina. Fotocatalizadoresnanoestructurados de TiO₂ y Fe-TiO₂ para la degradación de compuestos aromáticos en medio acuoso empleando luz solar. Madrid, 2008. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma De Madrid. Facultad De Ciencias. Departamento de Química Física Aplicada.

[31] SONDI, Iván y SALOPE-SONDI, Branka. Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria, En : Elsevier : Journal Colloid Interface Science. 275 (Mar., 2004) 177–182 p.

ANEXOS

ANEXO A. CÁMARA DE REACCIÓN

La cámara de reacción (figura A y B) empleada para la desinfección de *E. coli* bajo irradiación visible (Luz Blanca) se diseñó con el fin de reflejar la mayor cantidad de luz emitida por lámparas de 20W (~ 60cm de largo), ya sea con luz UV, azul, blanca u otra. Esta cámara está adecuada para manejar un voltaje AC 110V/220V, para mayor reflexión de luz, su interior está cubierto por aluminio de 3mm de espesor; posee un sistema de ventilación/extracción de aire con caudal entre 2,61-3m³/min.

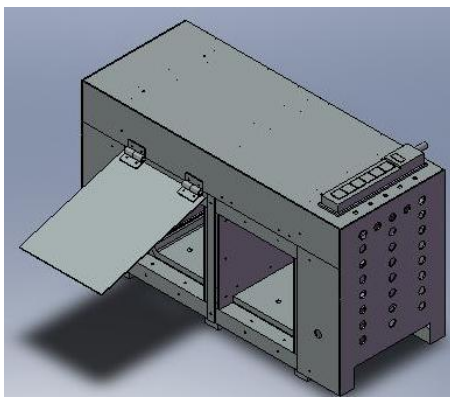


Figura A.

Vista Lateral

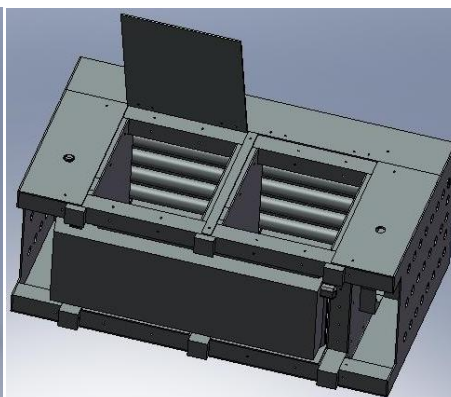
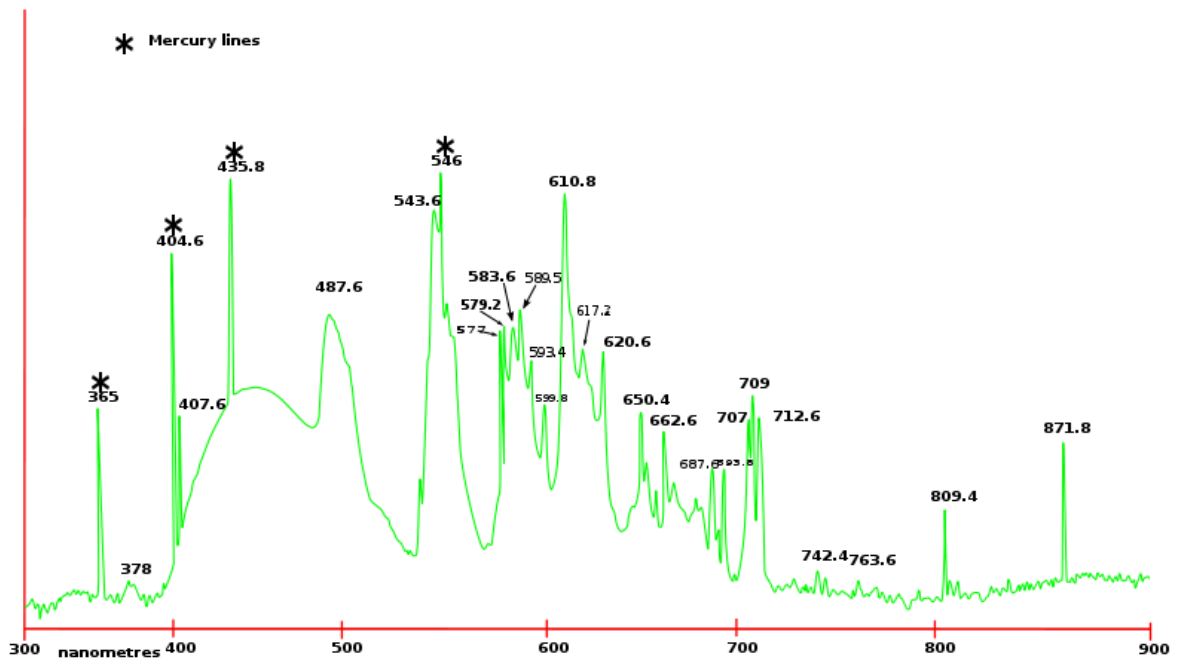


Figura B.

Vista Inferior

En la figura C se muestra el espectro de las lámparas de luz blanca utilizadas.



Spectrum from a 48" Philips, F32T8, natural sunshine fluorescent light

Figura C.

ANEXO B. TIEMPOS DE DESINFECCIÓN EFECTIVOS (TDE₂₄) DE LOS CATALIZADORES.

En la tabla 1 se muestran los tiempos de desinfección efectiva para los catalizadores Ag(x)/TiO₂ bajo los diferentes sistemas de iluminación e intensidad de luz irradiada.

Los catalizadores Ag(4)/TiO₂ presentan mejor tiempo de desinfección para ambos precursores de Ti, mostrando una mejor fotoactividad a radiaciones de 400W/m², igualmente los TiO₂ intrínsecos exhiben TDE a los 30 y 40 min a esta misma potencia; sin embargo bajo luz visible y oscuridad, a las 24h de haber tomado la muestra no se alcanza el TDE₂₄, este mismo comportamiento se observa en el P-25.

Radiación	Catalizador	TDE ₂₄ (min)
Solar simulada a 250 W/m ²	Ag(4)/TiO ₂ But e Iso	10
	Ag(2)/TiO ₂ Iso	30
	Ag(2)/TiO ₂ But	45
Solar simulada a 400 W/m ²	Fotólisis	No alcanzado
	P-25	No alcanzado
	TiO ₂ But	40
	TiO ₂ Iso	30
	Ag(2)/TiO ₂ But e Iso	10
	Ag(4)/TiO ₂ But e Iso	10
Luz visible	Fotólisis, P-25, TiO ₂ But e Iso	No alcanzado
	Ag(2)/TiO ₂ Iso	15
	Ag(4)/TiO ₂ But e Iso	30
	Ag(2)/TiO ₂ But	60
Oscuridad	Fotólisis, P-25, TiO ₂ But e Iso	No alcanzado
	Ag(2)/TiO ₂ But e Iso	60
	Ag(4)/TiO ₂ But e Iso	60

TABLA 1. Tiempos de desinfección efectivos (TDE₂₄)

ANEXO C. ISOTERMAS DE ABSORCIÓN Y DESORCIÓN DE N₂

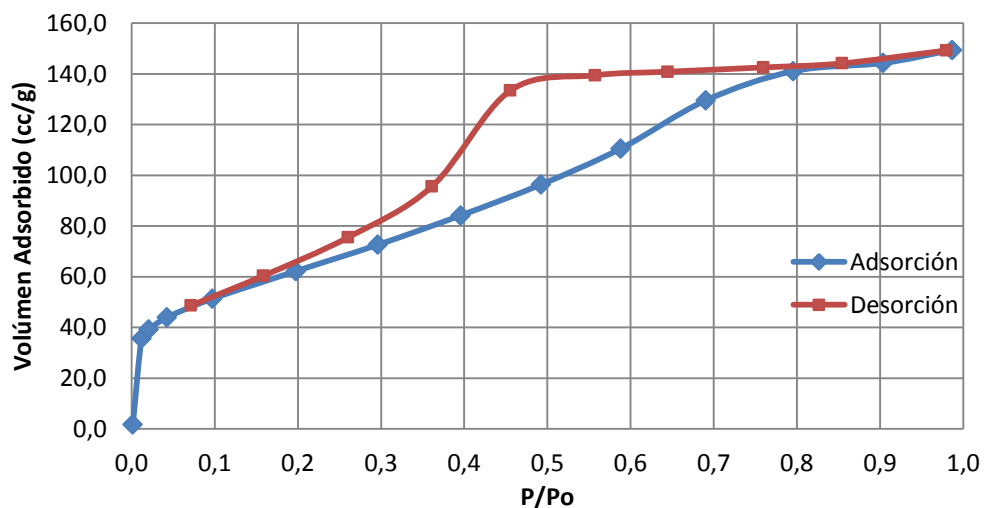


Figura C.1. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ del catalizador Ag(2)/TiO₂ Butóxido.

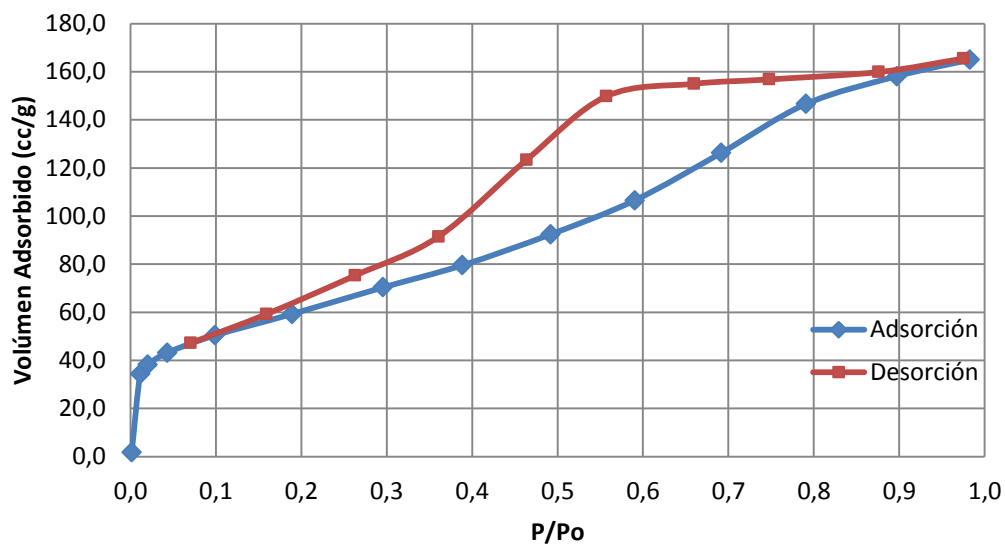


Figura C.2. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ del catalizador Ag(2)/TiO₂ Isopropóxido.

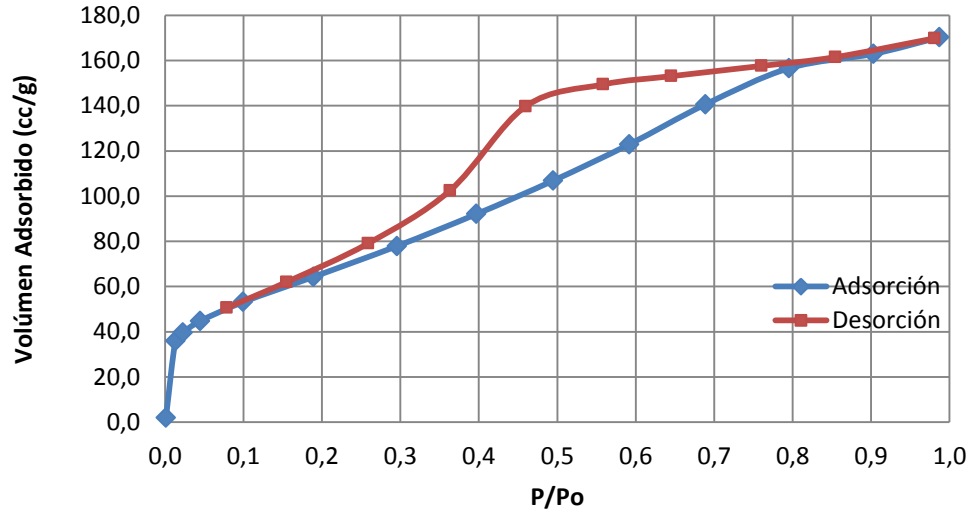


Figura C.3. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ del catalizador Ag(4)/TiO₂ Butóxido.

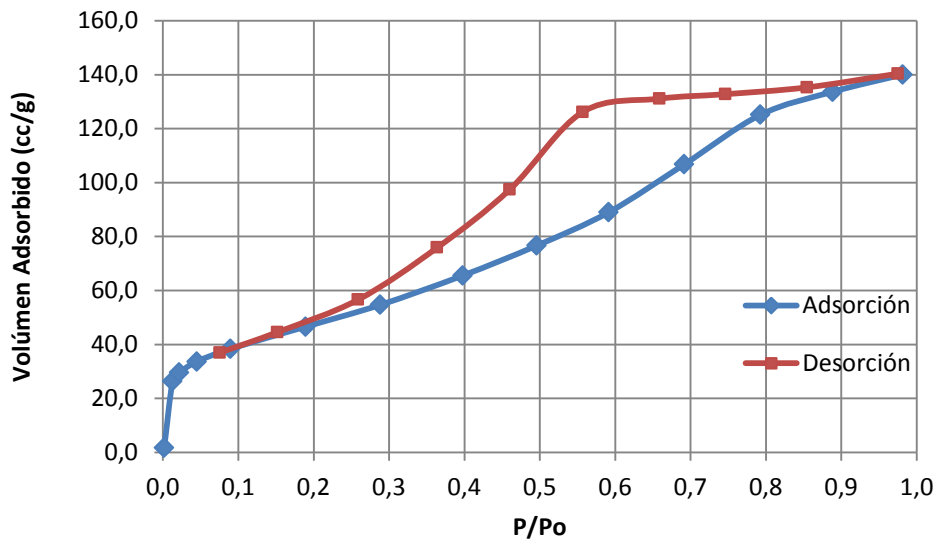


Figura C.4. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ del catalizador Ag(4)/TiO₂ Isopropóxido.