

EVALUACIÓN DE LA EFECTIVIDAD DEL TiO_2 DOPADO CON Ag EN LA
FOTODESINFECCIÓN DE AGUA UTILIZANDO UN COLECTOR PARABÓLICO
COMPUESTO (CPC)

MARÍA MERCEDES DUARTE MANTILLA

EYLEEN VANESSA FERNÁNDEZ CRISTANCHO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

BUCARAMANGA

2012

EVALUACIÓN DE LA EFECTIVIDAD DEL TiO₂ DOPADO CON Ag EN LA
FOTODESINFECCIÓN DE AGUA UTILIZANDO UN COLECTOR PARABÓLICO
COMPUESTO (CPC)

MARÍA MERCEDES DUARTE MANTILLA
EYLEEN VANESSA FERNÁNDEZ CRISTANCHO

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

Directora
Ph. D. SONIA AZUCENA GIRALDO DUARTE

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2012

DEDICATORIA

“Lo que al principio se adquiere fácilmente, al final no es motivo de alegría” Proverbio.

A Dios por darme la sabiduría y la fortaleza para vencer todos los obstáculos. A mis padres por su motivación y su apoyo incondicional en la realización de ésta meta.

A Vane mi compañera de proyecto por todas las aventuras que pasamos y su gran amistad.

A todos mis amigos, compañeros y profesores por estar siempre dispuestos a compartir una palabra de ánimo, una sonrisa, un consejo y sus conocimientos, haciendo de mi paso por la Universidad una de las más gratas experiencias.

MARÍA MERCEDES DUARTE MANTILLA

DEDICATORIA

“Felicidad no es hacer lo que uno quiere sino querer lo que uno hace”. Jean Paul Sartre.

A Dios por mostrarme día a día que con humildad, paciencia y sabiduría todo es posible.

A mis padres Carmenza Cristancho y Omar Fernández por ser el pilar fundamental en todo lo que soy, en toda mi educación, tanto académica, como de la vida, por sus consejos, sus valores, por la motivación constante que me ha permitido ser una persona de bien, pero más que nada, por su amor. Los amo infinitamente.

A mi hermanita Vivian Lorena Fernández muchas gracias por ser tu y apoyarme siempre, por hacerme reír en los momentos que más necesitaba, por estar para mí. Te amo amor.

A mi abuelita Anita, por ser tan linda y comprensiva. No sabes cuánto te quiero.

A mis amigos Cris B y Cami por estar siempre conmigo, dándome una voz de aliento, por consentirme, gracias por enseñarme que los mejores amigos pueden encontrarse en todas las etapas de la vida, y que ustedes son unos de ellos. Los adoro.

A mis amigos Mauricio, Silvi, Rey, Laionel, Cris U, pipe, Jessy, Sergi, David, gracias por la amistad incondicional que me han brindado, por ser amigos, consejeros y mis cómplices. Los quiero.

A María me, por ser una gran amiga, una gran persona y una excelente compañera de tesis, sin el apoyo mutuo esto no habría sido posible. Te quiero.

Finalmente sólo quiero agradecerles a todas aquellas personas que hicieron parte en esta etapa de mi vida, de todas he aprendido algo, sin ustedes yo no sería la persona que ahora soy.

EYLEEN VANESSA FERNÁNDEZ CRISTANCHO

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a:

La Universidad Industrial de Santander y a la escuela de Ingeniería Química por los conocimientos transmitidos.

A la profesora Sonia Giraldo, por la oportunidad que nos brindó de pertenecer al CICAT, por sus enseñanzas, consejos y aportes necesarios para la realización de esta investigación.

A todos los miembros del CICAT por su acompañamiento en el desarrollo de este trabajo de investigación, al estudiante de maestría Edwing Velazco Rozo, por ayudarnos en nuestra iniciación de tesis.

A Dios por su sabiduría, a nuestros familiares, amigos, compañeros y todas aquellas personas que de alguna u otra forma hicieron parte de este proceso, hacemos extensivos nuestros más sinceros agradecimientos.

CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	18
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	22
2.1. SÍNTESIS DE CATALIZADORES	22
2.1.1. Materiales y reactivos	22
2.1.2. Síntesis de fotocatalizadores por el método hidrotermal	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 UV-Vis de Reflectancia Difusa (DRS)	24
2.2.4. Espectroscopía de Absorción atómica	25
2.3. PRUEBAS DE INACTIVACIÓN FOTOCATALÍTICA	25
2.3.1. Cepa bacteriana y medio de crecimiento (<i>E. coli</i> ATCC 11229)	25
2.3.2. Pruebas preliminares	26
2.3.3. Prueba de desinfección helio-fotocatalítica de agua usando un CPC	27
2.3.4. Medición de radiación UV solar	28
2.3.5. Determinación del tiempo de desinfección efectivo (TDE ₂₄)	28
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	29
3.1. CARACTERIZACIÓN DE FOTOCATALIZADORES	29
3.1.1. Difracción de Rayos X	30
3.1.2. Adsorción - Desorción de Nitrógeno	30
3.1.3. Espectroscopía UV-Vis de Reflectancia Difusa (DRS)	31
3.1.4. Espectroscopía de absorción atómica	32
3.2 PRUEBAS PRELIMINARES	32
3.2.1. Efecto de la concentración de catalizador	32
3.2.2. Efecto del régimen de flujo	34
3.2.3. Evaluación fotocatalítica en <i>batch</i> a radiación constante	34
3.3 DESINFECCIÓN HELIOFOTOCATALÍTICA EN UN CPC	37
CONCLUSIONES	44

RECOMENDACIONES	45
REFERENCIAS	46
ANEXOS	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema proceso redox que ocurre en la interfaz TiO_2 -electrolito bajo radiación solar.....	21
Figura 2. Esquema proceso fotocatalítico del TiO_2 dopado con Ag en solución acuosa y radiación solar.	21
Figura 3. Difractograma de rayos X de catalizadores TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Ag}(x)$ A: Anatasa.	29
Figura 4. DRS de los catalizadores TiO_2 y $\text{TiO}_2/\text{Ag}(x)$	31
Figura 5. Efecto de la concentración de catalizador TiO_2 P-25 en la inactivación fotocatalítica de <i>E.coli</i> en agua (10^6 UFC/ml) bajo radiación solar en un CPC con respecto al tiempo (a) y la intensidad acumulada $Q_{uv}(b)$	33
Figura 6. Inactivación heliofotocatalítica de <i>E.coli</i> en presencia de 0,1 g/L de TiO_2 P-25 a diferentes caudales en función de: (a) Tiempo [min] y (b) $Q_{uv}[\text{KJ/L}]$	34
Figura 7. Inactivación fotocatalítica de <i>E.coli</i> usando $\text{TiO}_2\text{-H}$, $\text{TiO}_2/\text{Ag}(x)$ y TiO_2 P-25 a una concentración de 0,1g/L y radiación constante de 250 W/m^2 . Cada punto representa un promedio de 3 valores tomados a igual tiempo y su vez un promedio de 2 reacciones.....	35

Figura 8. Inactivación fotocatalítica de <i>E.coli</i> con TiO ₂ -H y TiO ₂ /Ag(x) a una concentración de 0,1 g/L para una intensidad acumulada de 60 Wh/m ² con radiación solar real. Cada punto representa un promedio de 3 valores tomados a igual tiempo. El inserto contiene la radiación UV medida durante la reacción....	37
Figura 9. Inactivación fotocatalítica de <i>E.coli</i> hasta llegar a una intensidad acumulada de 60 Wh/m ² en reacciones de: (a) TiO ₂ -H, TiO ₂ /Ag(x) con x: 1,5, 1,7 2, 8, TiO ₂ P-25 y Fotólisis (b) TiO ₂ (4) y TiO ₂ /Ag(8). El inserto contiene la radiación UV medida durante la reacción.....	40
Figura 10. Inactivación fotocatalítica de <i>E.coli</i> en oscuridad usando TiO ₂ -H y TiO ₂ /Ag(x) a una concentración de 0,1 g/L y sin catalizador.....	42
Figura A.1. Obtención de la curva de un captador CPC.....	55
Figura A.2. Vista frontal del Colector Parabólico Compuesto (CPC).....	57
Figura A.3. Vista posterior del Colector Parabólico Compuesto (CPC).....	58
Figura B.1. Isotherma de adsorción-desorción de N ₂ del catalizador TiO ₂ /Ag(1,5)...	59
Figura B.2. Isotherma de adsorción-desorción de N ₂ del catalizador TiO ₂ /Ag(1,7)..	59
Figura B.3. Isotherma de adsorción-desorción de N ₂ del catalizador TiO ₂ /Ag(2).....	60
Figura B.4. Isotherma de adsorción-desorción de N ₂ del catalizador TiO ₂ /Ag(4).....	60
Figura B.5. Isotherma de adsorción-desorción de N ₂ del catalizador TiO ₂ /Ag(8).....	61

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Características fisicoquímicas promedio de la matriz de agua utilizada en la experimentación. Datos acueducto de Piedecuesta.	23
Tabla 2. Propiedades texturales de los catalizadores preparados.....	30
Tabla.3. Cantidad de Ag en los catalizadores TiO ₂ /Ag(x).....	32
Tabla 4. Tiempos de desinfección efectivos TDE ₂₄	36
Tabla 5. Tiempos de desinfección efectivos TDE ₂₄ para el CPC	42

ANEXOS

ANEXO A. COLECTOR PARABÓLICO COMPUESTO (CPC).....	54
ANEXO B. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE N ₂	59

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN DE LA EFECTIVIDAD DEL TiO₂ DOPADO CON Ag EN LA FOTODESINFECCIÓN DE AGUA UTILIZANDO UN COLECTOR PARABÓLICO COMPUESTO (CPC)

AUTORES: EYLEEN VANESSA FERNÁNDEZ, MARÍA MERCEDES DUARTE.

PALABRAS CLAVES: Colector parabólico compuesto (CPC), fotocatalisis heterogénea, TiO₂ –Ag, síntesis hidrotermal. *E.coli*, intensidad acumulada Q_{uv}(KJ/L).

La industrialización y el desarrollo de los países han llevado al deterioro de la calidad del agua. Son muchas las muertes de personas que se presentan a causa de agua contaminadas por microorganismos patógenos como la *E.coli*.

En este trabajo se estudio la efectividad de los catalizadores de TiO₂ dopados en la desinfección fotocatalítica de agua con carga orgánica real. Se usaron fotocatalizadores de TiO₂ y Ag-TiO₂ sintetizados por el método hidrotermal de concentraciones 1,5; 1,7; 2,0; 4,0 y 8,0% molar de Ag además *E.coli* ATCC11229 como contaminante; los experimentos se realizaron bajo tres condiciones radiación solar simulada en una cámara *Suntest*, luz solar real en el CPC y oscuridad.

Los resultados obtenidos muestran un aumento en la fotoactividad del TiO₂ dopado con plata debido a la absorción de luz visible y a la suma del efecto bactericida de la Ag. También se encontró que para una concentración de 2 % molar de Ag se alcanza la inactivación de *E.coli* bajo radiación solar en un CPC con una energía UV acumulada de aproximadamente 6 KJ/L. Adicionalmente se observo que no es conveniente expresar el comportamiento de la inactivación respecto al tiempo experimental de reacción en el CPC debido a que la radiación depende directamente de las condiciones climáticas de cada día.

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

*Proyecto de Grado

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

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF THE EFFECTIVENESS OF SILVER-DOPED TiO₂ FOR THE PURIFICATION OF WATER USING A COMPOUND PARABOLIC COLLECTOR (CPC)

AUTHORS: EYLEEN VANESSA FERNÁNDEZ, MARÍA MERCEDES DUARTE.

KEYWORDS: Compound Parabolic Collector (CPC), Heterogeneous photocatalysis, TiO₂ -Ag, hydrothermal synthesis, *E.coli*, accumulated energy Q_{uv} (KJ/L).

The Industrialization and developing of the countries have led to the deterioration of water quality. There are many human deaths due to polluted water with pathogens such as *E.coli*.

In this work it was studied the effectiveness of the Ag-TiO₂ in the disinfection of water with inorganic load real. There were used TiO₂ and Ag-TiO₂ synthesized based on the hydrothermal method for concentrations of 1.5, 1.7, 2.0, 4.0 and 8.0 mol% of Ag and *E.coli* ATCC11229 as contaminant. The experiments were performed under three conditions: emulated sunlight on a camera Suntest, real sunlight and darkness in the CPC.

The results show an increase in photoactivity of TiO₂ doped with silver, this due to absorption of visible light and the addition of the bactericidal effect. It was found also that for a molar concentration of 2% of Ag it is reached the inactivation of *E.coli* under a CPC solar radiation with UV accumulated energy of 6 KJ/L approximately. Additionally, it was observed the inconvenient to express the behavior of the inactivation versus the experimental time in a CPC, because radiation depends on daily weather conditions.

This work was developed in the Catalysis Research Centre (CICAT), Chemical Engineering department, Industrial University of Santander.

*Degree Project

**Physical-Chemical school of Engineering.

Prof. Sonia A. Giraldo.

1. INTRODUCCIÓN

La industrialización y el desarrollo de los países han llevado al deterioro de la calidad del agua, afectando tanto la disponibilidad de dicho recurso como la salud de las comunidades, que no cuentan con plantas de tratamiento de agua para su potabilización y se ven obligados a recurrir a fuentes que no son microbiológicamente seguras [1]. Según reportes de la Organización Mundial de la Salud (OMS) y el Fondo de Naciones Unidas para la Infancia (UNICEF) son muchas las muertes de personas que se presentan a causa de agua contaminadas por agentes patógenos [2,3]. A esta problemática se le suma que los tratamientos convencionales para eliminar microorganismos patógenos utilizan cloro, el cual al combinarse con materia orgánica presente en el agua forma compuestos indeseables como los trihalometanos, que son mutagénicos y causan problemas a la salud [4].

El empleo de técnicas tipo SODIS, que consisten en la inactivación de microorganismos patógenos por medio de luz solar, atribuido a la formación de especies reactivas, generadas a partir del oxígeno disuelto en agua [5] y la fotosensibilización debida a la absorción de los rayos UV-A que provocan la destrucción de la membrana celular y posterior lisis del microorganismo [4,6]. Algunos estudios han demostrado que la efectividad de éste método presenta limitaciones, entre las que se encuentran (a) tiempos de radiación promedio que llegan a 6 h, (b) volumen de agua tratada limitada entre 1,5 y 2 L usando botellas PET, (c) no hay garantías de la inactivación total de los microorganismos [7].

Por tal razón la catálisis cumple un papel importante debido al desarrollo de nuevas técnicas utilizadas para la desinfección de agua que han sido de especial interés en los últimos años basadas en la fotocatalisis heterogénea, que forma parte de las tecnologías de oxidación avanzada (TAO's) y comprende la generación de especies reactivas oxidantes (ROS), por la acción de reducción de

O₂ y oxidación del H₂O, formándose radicales (O₂•⁻) y (•OH) respectivamente que reaccionan con los contaminantes orgánicos degradándolos a CO₂, e iones inorgánicos, encontrándose a su vez efectiva en sistemas bioquímicos para destruir células malignas y organismos patógenos [8, 9].

La fotocatalisis heterogénea emplea radiación UV, oxígeno y un sólido semiconductor como fotocatalizador [9]. El dióxido de titanio es el semiconductor más utilizado en los procesos fotocatalíticos debido a que es estable frente a la fotocorrosión y corrosión química, presenta una alta eficiencia y bajo costo [10,11]; además puede ser obtenido mediante diferentes métodos como: sol-gel, hidrotermal entre otros; estos primeros son métodos de fácil aplicación, económicos y reproducibles, difieren de la cantidad de agua que se utiliza en la hidrólisis [12]. Para el caso de usar el método hidrotermal se obtiene TiO₂ con alta área superficial y tamaños de grano pequeños, adicionalmente aplicando este método puede obtenerse anatasa a bajas temperaturas, sin utilizar una etapa de calcinación [13].

Otro aspecto importante del TiO₂ radica en su potencial redox que permite la mineralización de la materia orgánica y la descontaminación de agua debido a su capacidad de adsorber el oxígeno y a la generación de portadores de carga e⁻/h⁺ (electrón-hueco) que se produce durante la absorción de la luz ultravioleta (UV) correspondiente a la banda prohibida [10]; dicha banda (bandgap) se encuentra entre 3,02- 3,23 eV (según si su estructura cristalina es rutilo ,anatasa o brookita) lo que hace que el TiO₂ aproveche del 3-5% de la intensidad de la luz solar correspondiente al UV-A cuyas longitudes son menores a 400 nm [14,15].

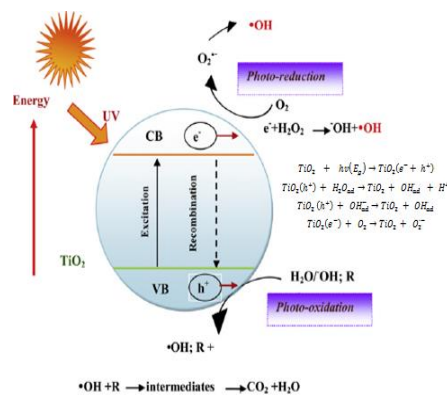
En consecuencia si el TiO₂ es irradiado con frecuencias cercanas (<400 nm), los electrones de la banda de valencia se excitan y migran hacia la banda de conducción, generándose un par (e⁻/h⁺) [1, 16, 17], los cuales son responsables de las reacciones de óxido-reducción, debido a la transferencia interfacial de carga (Fig. 1), los huecos en la banda de valencia tienen un potencial de reducción muy

positivo y son capaces de oxidar el agua o los aniones hidróxido y así formar radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) [18]; a su vez los electrones de la banda de conducción, reaccionan con el oxígeno molecular adsorbido en el fotocatalizador disuelto en el agua formando también radicales superóxidos ($\text{O}_2^{\cdot-}$) que forma productos oxigenados, los cuales son potentes agentes oxidantes que están involucrados en la oxidación de la materia orgánica y la inactivación de microorganismos como la *E.coli* al ocasionar la oxidación progresiva de la membrana celular y el ataque a sus componentes internos como la coenzima A (CoA) responsable de los procesos bioquímicos y clave en el metabolismo celular [1, 19, 20].

Sin embargo, su eficiencia como fotocatalizador se ve afectada por el fenómeno de recombinación de las parejas electrón-hueco (e^-/h^+) en tiempos que están en orden de los 30 ns, impidiendo así que ocurran las reacciones redox responsables de la formación de especies oxidantes que intervienen en la degradación fotocatalítica [9]; por tal razón, estudios recientes centran su atención en la deposición de metales nobles como Ag, Au, Pt y Pd sobre la superficie de TiO_2 en para mejorar la eficacia fotocatalítica bajo la luz visible del espectro, cuyas longitudes de onda son menores energéticamente que aquellas del rango UV-A que aprovecha el TiO_2 [21-23], a su vez estos metales actúan como trampas de electrones e^- favoreciendo la promoción de la transferencia de carga interfacial y por lo tanto retrasar la recombinación del par electrón-hueco [24-26].

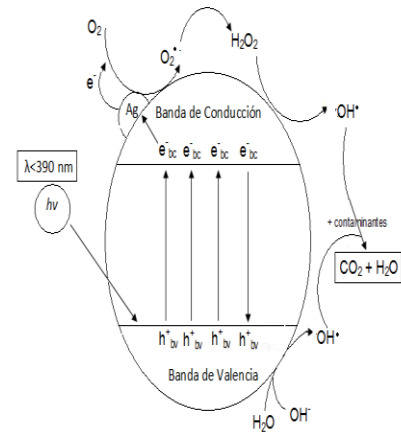
Dentro de éste grupo de metales se han reportado extensos trabajos en el dopaje de TiO_2 con Ag (Figura. 2); se ha encontrado que retarda eficientemente la recombinación de los pares (e^-/h^+) al formarse la barrera de Schottky en la interface metal-semiconductor [27], el metal actúa como mediador en el almacenamiento y transporte de electrones en la superficie del TiO_2 y además ayuda a captar más energía del área visible (>400 nm) y no necesariamente UV. De ahí que los catalizadores dopados con plata sean prometedores para ser usados en procesos fotocatalíticos [27, 28]. Además la Ag tiene propiedades

bactericidas lo que la hace un material atractivo para disminuir el crecimiento bacteriano [29], debido a que los iones de Ag son altamente tóxicos para los microorganismos, entre los que se encuentran 12 especies de bacterias incluida la *E. coli* [30]. A su vez se cree que los iones Ag^+ pueden unirse a la membrana de la pared celular bacteriana (ligeramente negativa) alterando su funcionalidad hasta ocasionar lisis y posterior muerte del microorganismo [31,32].



Fuente. Fuente. Ahmed *et al.* [34].

Figura 1. Esquema proceso redox que ocurre en la interfaz TiO_2 -electrolito bajo radiación solar.



Fuente. M.A. Behnajady, *et al.* [35]

Figura 2. Esquema proceso fotocatalítico del TiO_2 dopado con Ag en solución acuosa y radiación solar.

Aprovechando las ventajas de la fotocatalisis, especialmente el uso de luz solar, actualmente se han centrado muchas investigaciones en pasar de estudios de laboratorio a reactores a escala piloto [4, 17,23]. Existen diferentes tipos de fotorreactores como son los concentradores parabólicos y sistemas estáticos planos, no obstante su funcionalidad no es muy eficiente respecto a la captación de la energía. La unión de estos dos tipos de sistemas son los Colectores Parabólicos Compuestos (CPC), ya que combinan las características de cada uno: concentran la radiación solar y conservan las propiedades de los colectores planos, ser estático y recoger la radiación difusa [31]. Además el factor de concentración se mantiene constante para todos los valores del ángulo cenital

solar dentro del límite de aceptación [32], demostrando que es una alternativa viable a la mejora de la desinfección solar de agua [33]. Por lo tanto, se puede utilizar para diseñar sistemas a escala más grande en el tratamiento de un mayor volumen de agua para hogares o pequeñas comunidades. No obstante la eficiencia del fotorreactor depende de cómo intervengan los parámetros operacionales, tales como: la concentración de catalizador, la potencia de irradiación, la concentración inicial de microorganismos y la geometría del reactor [4,23].

En este trabajo se reporta la síntesis hidrotermal de TiO_2 y modificado con diferentes concentraciones de Ag (1,5; 1,7; 2; 4 y 8% molar) y se evalúa su fotoactividad en la inactivación de *Escherichia Coli* bajo radiación solar simulada, en un CPC bajo radiación solar real y en oscuridad; usando a su vez agua con carga inorgánica real. Adicional se realizó la caracterización de los fotocatalizadores con las técnicas de difracción de rayos X (DRX), adsorción-desorción de nitrógeno, absorción atómica y espectroscopia de reflectancia difusa (DRS), con el fin de observar la influencia de la plata en el catalizador y sus propiedades.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta sección se describen los materiales, equipos y procedimientos utilizados para la obtención de los catalizadores TiO_2 dopados con Ag por el método hidrotermal y analizar su comportamiento en la desinfección de agua contaminada con *E.coli* en un CPC.

2.1 SÍNTESIS DE CATALIZADORES

2.1.1. Materiales y reactivos

Todos los reactivos utilizados en este trabajo fueron de grado analítico: Isopropanol (Isop-OH, Merck), etanol, ácido nítrico 65% (HNO_3 , Merck). Como precursor 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). Para las pruebas preliminares se utilizó

TiO₂ 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). Para los ensayos de fotodesinfección se usó agua proveniente del acueducto municipal de Piedecuesta (Santander) a la cual se le adicionó tiosulfato de sodio (Na₂S₂O₃; Merck) en una concentración de 1,642x10⁻⁵ M con el fin de neutralizar las trazas de cloro residual. En la Tabla 1 se muestran los parámetros fisicoquímicos del agua utilizada.

Tabla 1. Características fisicoquímicas promedio de la matriz de agua utilizada en la experimentación.

Cloruros (mg/L)	11,6	Sólidos totales (mg/L)	55,8
Hierro (mg/L)	0,04	Cloro residual (mg Cl/L)	1,166
Nitritos (mg NO ₂ /L)	0,002	Dureza (mg CaCO ₃ /L)	33,51
Sulfatos (mg SO ₄ /L)	0,67	Turbidez (UNT)	0,41
pH	7,161	Conductividad (μS/cm)	96,79
Alcalinidad (mg CaCO ₂ /L)	34,72		

Fuente. Acueducto de Piedecuesta.

2.1.2. Síntesis de fotocatalizadores por el método hidrotermal

Al co-solvente Isop-OH se agregó por goteo rápido el Ti(O-But)₄, con agitación magnética constante de 440 rpm, con una relación volumétrica Isop-OH/Ti(O-But)₄= 5/1. Posteriormente se agregaron 15 μL de HNO₃, para ajustar el pH a 1,4-1,5. Simultáneamente, se preparó una solución acuosa de 2 mL con las respectivas concentraciones de AgNO₃, se agitó en un vortex (V1 plus, BOECO) hasta que los gránulos de sal de plata se disolvieron por completo, dicha solución se agregó por goteo a la solución formada por el Isop-OH, Ti(O-But)₄ y el HNO₃ hasta que se obtiene un gel, este gel se introdujo en autoclave por 3 h con vapor de agua a 120°C y 1,985 KPa constantes. Finalmente se secó por 14 h a 60°C en estufa. El sólido obtenido, se pulverizó manualmente y se rotuló como TiO₂/Ag(x) donde x es el porcentaje nominal molar de Ag en la matriz de TiO₂, con valores de 1,5, 1,7, 2,0, 4,0 y 8 y se almacenó en oscuridad [12]. También se preparó un catalizador sin Ag como referencia. Este catalizador se denominó TiO₂.

2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES

2.2.1. Difracción de rayos X (DRX)

Se determinó la presencia de fases cristalinas en las muestras $\text{TiO}_2/\text{Ag}(x)$ y TiO_2 , para tal efecto se utilizó un difractómetro BRUKER modelo D8 ADVANCE con geometría DaVinci.

Los fotocatalizadores fueron pulverizados en un mortero de ágata y llevados a un tamaño de partícula promedio 38 μm . Se realizó un barrido continuo con radiación $\text{CuK}\alpha$ 1, a 40 kV y 30mA, el rango de medición fue de 2θ entre $3,5^\circ$ y 70° .

El análisis cualitativo de las fases presentes en las muestras TiO_2 y $\text{TiO}_2/\text{Ag}(x)$ se realizó mediante comparación de los resultados obtenidos 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

Se midieron isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K a todos los fotocatalizadores, previamente desgasificados durante 12 horas a 373 K y una presión de vacío de 10^{-5} mmHg. Con base en las isotermas se calculó el área superficial específica (S_{BET}), por el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) [36] volumen de poro (VP) y diámetro promedio de poro (DPP) por el método de Barret, Joyner y Halenda (BJH). [37] El equipo utilizado fue un NOVA 1200 de Quantachrome.

2.2.3. Espectroscopia UV-VIS 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 Shimadzu UV-2401PC con una esfera de integración.

Los fotocatalizadores sintetizados fueron expuestos a un barrido continuo con un haz de luz de longitud de onda de 300 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.

2.2.4. Espectroscopía de Absorción atómica

El análisis de espectroscopía de absorción atómica se realizó a todos los fotocatalizadores con el fin de verificar el contenido de plata en cada uno.

Para el análisis se pesaron 0,2 g de muestra y se diluyeron en 6,4 g de (NH₄)SO₄ y 16 ml de H₂SO₄ concentrado; lo cual se mantuvo con agitación vigorosa a 80°C, luego se enfrió y se aforó con agua destilada hasta 100 ml de donde se tomó una alícuota y se aforó nuevamente a 50 ml para así obtener una concentración aproximada de 1 ppm de Ag.

El equipo utilizado fue un espectrómetro BUCK 210 VGP.

2.3. PRUEBAS DE INACTIVACIÓN FOTOCATALÍTICA

Se realizaron pruebas de fotodesinfección utilizando agua con carga inorgánica real (Tabla.1), contaminada artificialmente con *E.coli*. Dichos experimentos se dividieron en dos secciones, pruebas preliminares y reacción de inactivación con los catalizadores modificados con plata en el CPC.

2.3.1. Cepa bacteriana y medio de crecimiento (*E. coli* ATCC 11229)

El crecimiento de la biomasa bacteriana se llevó a cabo en un erlenmeyer esterilizado, inoculando 4 perlas CRYOBANK™ con *E. coli* ATCC11229 en 40 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 8 h en agitación constante a 120 rpm y una temperatura 35±2 °C. Pasado este tiempo se adicionaron 120 mL del medio de cultivo LB y se mantuvo a las mismas condiciones de agitación y temperatura por 16 h hasta alcanzar la fase estacionaria de crecimiento.

Para todas las reacciones de fotodesinfección de *E.coli* se tomó el cultivo (160 ml) y se centrifugó a 3100 rpm durante 20 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. Pruebas preliminares

Con el fin de establecer una concentración de catalizador para las reacciones fotocatalíticas en el CPC con los catalizadores de TiO₂ modificados con Ag, se hicieron pruebas tomando como valores de partida los reportados en trabajos previos, estos trabajos se realizaron en *batch* con TiO₂ Degussa P-25, los valores fueron 0,25 g/L [38] y 0,1 g/L [12], los cuales dieron resultados favorables en la inactivación de *E.coli*. También se hicieron pruebas para elegir el régimen de flujo adecuado dado que éste es un parámetro importante en el desempeño del catalizador para un fotorreactor de flujo continuo, teniendo en cuenta el rango de operación del CPC (3 L/min a 17 L/min) se probaron valores de 7 L/min y 15L/min, y se escogió un flujo para el cual no se presenta sedimentación del catalizador modificado con Ag.

Las pruebas con los catalizadores modificados con plata se hicieron en *batch* con el propósito de observar la inactivación de *E.coli* a radiación constante y comparar con el comportamiento en la desinfección a condiciones de radiación solar real en el CPC; estas pruebas se llevaron a cabo en una cámara de simulación solar 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 de reacción se sometió a 250 W/m² de radiación solar simulada, a una temperatura de 35°C y con agitación magnética constante de 440 rpm (valor suministrado por el equipo). El tiempo de reacción fue de 1 h y durante la reacción se tomaron muestras cada 5 min durante los primeros 20 min y luego cada 10 min hasta completar el tiempo de reacción; dicha reacción se llevó a cabo en frascos de borosilicato previamente esterilizados con 49 mL de agua, 1 mL de suspensión bacteriana en estado estacionario de crecimiento y 0,1 g/L de catalizador o sin catalizador para las pruebas de fotólisis. Se evitó la exposición a la luz antes de iniciar el ensayo.

Las muestras tomadas en cada reacción se analizaron por diluciones seriadas y recuento en placa por la técnica de microgota [39]. Los experimentos fueron realizados dos veces.

2.3.3. Prueba de desinfección helio-fotocatalítica de agua usando un CPC

Todos las pruebas de desinfección fotocatalítica fueron realizados en Piedecuesta, Santander (con coordenadas 7° 08' de latitud norte con respecto al meridiano de Bogotá y 73° 08' de longitud al oeste de Greenwich), usando un CPC SOLWATER+AQUACAT ACADUS-2008/0.6 (ECOSYSTEM S.A, España) el cual tiene un volumen total de 20 L, un volumen iluminado es 6,1 L y una superficie irradiada de 0,6 m² (Anexo A); para la experimentación se trabajó con un volumen de 14 L de agua, un flujo de 10 L/min y 0,1 g/L de catalizador los cuales fueron seleccionados en la pruebas preliminares.

La suspensión bacteriana de *E.coli* correspondiente a 160 mL, fue resuspendida en el agua obteniendo una concentración de 10⁶ unidades formadoras de colonia por mililitro (UFC/ml), esta fue recirculada durante 15 min en la oscuridad (tiempo de adaptación y homogenización). Posteriormente se agregó el catalizador y se dejó homogenizar por 10 min, para enseguida exponer a la luz visible y tomar la primera muestra (tiempo cero de la reacción); se continuó tomando alícuotas cada 15 y 30 min y cada una de estas se analizaron por diluciones seriadas y conteo en placa por la técnica de microgota [39]. Las reacciones fueron llevadas a cabo entre las 9 am y 3 pm, tomándose como tiempo límite de reacción el correspondiente a llegar a valores de energía incidente acumulada de 60 a 70 Wh/m² esto con el propósito de establecer unas condiciones estándares, teniendo en cuenta que las condiciones de radiación son variables.

Las reacciones de fotodesinfección se realizaron por duplicado y cada punto en las curvas representa el promedio de 3 repiques en la siembra por cada dilución.

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, además se realizaron reacciones en oscuridad con

el fin de evaluar inactivación bacteriana por estrés mecánico o efecto bacteriostático para el caso de catalizadores TiO₂ modificados con plata.

2.3.4. Medición de radiación UV solar

Se midió la irradiación solar de UV-A local con un radiómetro ACADUS 85-PLS (ECOSYSTEM S.A., España) el cual provee datos de energía incidente (W/m²) y energía incidente acumulada (Wh/m²) a longitud de onda entre 300 y 400 nm, dichos valores se normalizaron por medio de la Eq.(1) [40].

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{UV_{G,n}} \frac{A_{CPC}}{V_{TOT}} \quad (1)$$

Donde Q_{UV} es la energía UV acumulada por unidad de volumen, Δt_n es el periodo de tiempo entre dos muestras consecutivas, A_{CPC} es la superficie iluminada del fotorreactor, $\overline{UV_{G,n}}$ es el promedio de la intensidad UV y V_{TOT} es el volumen total del reactor.

2.3.5. Determinación del tiempo de desinfección efectiva (TDE₂₄)

Para la determinación del TDE₂₄ se almacenaron en oscuridad las muestras tomadas en cada una de las fotorreacciones por un periodo de 24 h para enseguida realizar el proceso de dilución, siembra en AR y conteo de UFC.

Para las reacciones con luz solar real, el valor del TDE₂₄, se toma como el tiempo para llegar a cierta energía UV acumulada (kJ/L) y no en minutos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

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

3.1. CARACTERIZACIÓN DE FOTOCATALIZADORES

3.1.1. Difracción de Rayos X

La Figura 3 muestra los difractogramas de rayos x de los fotocatalizadores

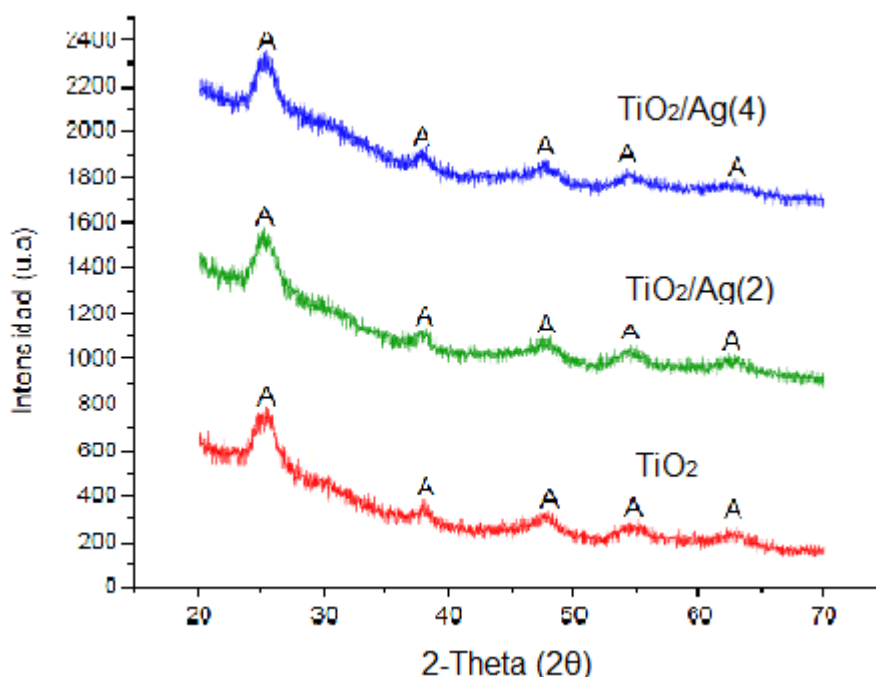


Figura 2. Difractograma de rayos X de catalizadores TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Ag}(x)$ A: Anatasa.

Anatasa (A) es identificada como la fase primaria cristalina en las muestras con picos a 2θ de $25,1^\circ$, $37,7^\circ$, $47,6^\circ$, $54,4^\circ$ y $62,3^\circ$. Además no es notorio el pico de Brookita debido a que se encuentra muy cerca de la anatasa; las fases relacionadas con Ag no fueron identificadas en ninguna de las muestras debido a las bajas concentraciones del metal. Por otro lado la Ag no causó cambios

significativos en la cristalinidad, posiblemente debido a que los iones Ag^+ no reemplazan al Ti^{4+} en la estructura del TiO_2 pues su relación de radios atómicos es de 1,26 y 0,68 Å respectivamente [41] y se espera que los átomos de Ag se ubiquen intersticialmente o estén fijados en la superficie.

Amin *et al* [42] evidenciaron que la falta de una etapa de calcinación parece promover amorficidad de las muestras, lo que se evidencia en la amplitud y baja definición de los picos de anatasa; sin embargo en estudios anteriores se ha demostrado que esto no interfiere en la fotoactividad del catalizador [26].

3.1.2. Adsorción - Desorción de Nitrógeno

En la Tabla 2 se presentan los resultados de la prueba de adsorción y desorción de nitrógeno. El área de superficie BET de las partículas se redujo de 373 a 258,5 m^2/g cuando la carga de Ag aumentó de 0 a 8% molar, además se observa una disminución en el volumen de poro en relación con la muestra de TiO_2 , pero entre los fotocatalizadores modificados con plata, se observan valores muy semejantes.

Tabla 2. Propiedades texturales de los catalizadores preparados.

*Catalizador	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	VP (cm^3/g)	DPP (Å)
TiO_2	373	0,43	45,7
$\text{TiO}_2/\text{Ag}(1,5)$	297,9	0,25	33,7
$\text{TiO}_2/\text{Ag}(1,7)$	292,4	0,26	39,5
$\text{TiO}_2/\text{Ag}(2)$	291,6	0,26	31,2
$\text{TiO}_2/\text{Ag}(4)$	285,1	0,27	35,5
$\text{TiO}_2/\text{Ag}(8)$	258,5	0,27	37,3

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

La disminución de la superficie y el volumen de poro se puede atribuir a la inclusión de nanopartículas de Ag sobre la superficie de los poros del TiO_2 mesoporoso [43, 44]. Estos resultados coinciden con Xiong *et al* [26] quienes

modificaron el TiO₂ con Ag por el método de fotorreducción y encontraron que al modificar catalizadores con Ag disminuyen el volumen de poro comparado con el TiO₂, debido a que la Ag sobre la superficie del TiO₂ cubre algunos sitios de adsorción.

Las isothermas de adsorción-desorción de los catalizadores sintetizados (anexo B), están indicando claramente isoterma de tipo IV [45], con un ciclo de histéresis de tipo H2 (Tipo E de *deBoer*), que son características típicas de los materiales mesoporosos (20-500 Å) según la clasificación de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) [46]; estos resultados son parecidos a los reportados por Ma *et al* [47] para catalizadores modificados con Ag pero por el método de fotorreducción.

3.1.3. Espectroscopía UV-VIS de Reflectancia Difusa (DRS)

En el caso del catalizador de TiO₂ y los Ag(x)/TiO₂, se observa en la Figura 4 un decaimiento rápido de la absorción después de la región correspondiente al ultravioleta aproximadamente a los 380 nm, este borde corresponde en los catalizadores a la banda de transferencia de carga O²⁻ → Ti⁴⁺ (transición del band gap), tal y como lo explican Castro *et al* [12].

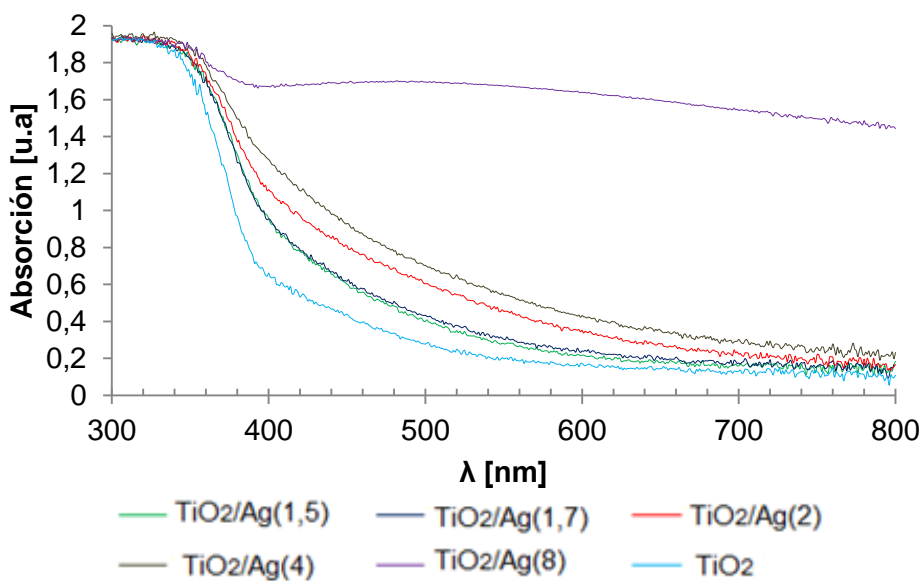


Figura 3. DRS de los catalizadores TiO₂-H y TiO₂/Ag(x)

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, siendo esta creciente a mayor porcentaje de plata.

Castro et al, [12] quienes sintetizaron los fotocatalizadores por el método hidrotermal encontraron que el fotocatalizador de 8% de Ag muestra la presencia de un pico de hombro en 460 nm aproximadamente; comparado con los resultados mostrados en la Figura 4 se observa la misma característica, lo cual sugiere la presencia de un efecto plasmónico promovido en la superficie del material por la presencia de nanopartículas de Ag, que en este caso puede inducir fotoactividad de TiO₂ bajo irradiación visible [48].

3.1.4. Espectroscopía de absorción atómica

En la Tabla. 3 se reporta los valores de la cantidad de Ag nominal utilizada en los catalizadores y el contenido real obtenido en la prueba de espectrometría de absorción atómica. Se encontró que efectivamente el valor nominal correspondía al valor real de Ag en el fotocatalizador.

Tabla.3. Cantidad de Ag en los catalizadores TiO₂/Ag(x)

Catalizador	%Real
TiO ₂ /Ag(1,5)	1,465
TiO ₂ /Ag(1,7)	1,665
TiO ₂ /Ag(2)	1,95
TiO ₂ /Ag(4)	3,955
TiO ₂ /Ag(8)	7,96

3.2 RESULTADOS PRELIMINARES

3.2.1. Efecto de la concentración de catalizador

La cantidad de catalizador es un parámetro importante en la inactivación de *E.coli*. En la Figura 5 se muestran los resultados del comportamiento de la desinfección de agua para las concentraciones de catalizador de 0,1 g/L y 0,25 g/L.

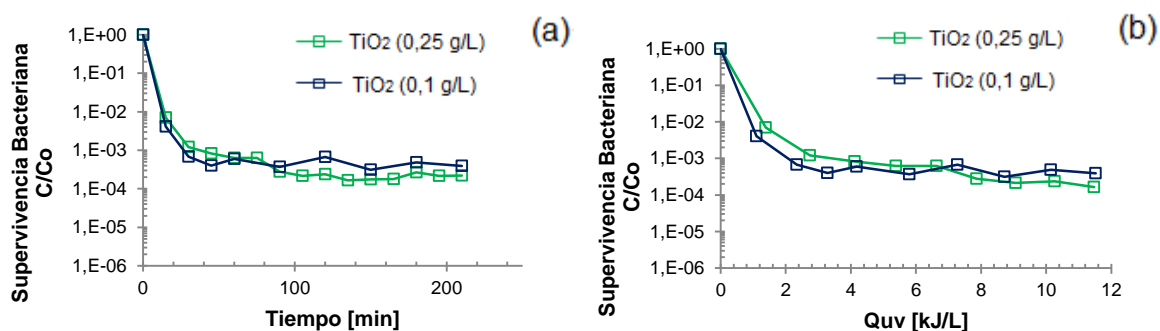


Figura 4. Efecto de la concentración de catalizador TiO_2 P-25 en la inactivación fotocatalítica de *E.coli* en agua (10^6 UFC/ml) bajo radiación solar en un CPC con respecto al tiempo (a) y la intensidad acumulada Q_{uv} (b)

Se observa que hasta los primeros 50 min (≈ 4 kJ/L) de reacción la pendiente de la curva de inactivación es más pronunciada para 0,1 g/L de fotocatalizador, después de este valor el comportamiento es similar para las dos concentraciones. Rincón *et al*, [4] encontraron que 0,1 g/L es suficiente para absorber toda la luz incidente y por tanto no hay ventaja en ir más allá de esta carga de catalizador, además Castro *et al* [12] quienes trabajaron para catalizadores modificados con plata observaron que con una concentración de 0,1g/L se alcanza una inactivación completa de *E.coli* a los 10 min específicamente para los que contienen 2 y 4% de Ag; pruebas realizadas en *batch* con agua destilada; lo cual sirve como referencia para su aplicación en planta piloto.

Así mismo se ha determinado que la velocidad de inactivación para cantidades de catalizador mayor a 0,8g/L decrece debido al efecto pantalla que impide que la luz se distribuya dentro de toda la suspensión [38].

De acuerdo a lo anterior y teniendo en cuenta lo encontrado por los otros autores, todas las demás reacciones de fotodesinfección se realizan con 0,1 g/L de catalizador.

3.2.2. Efecto del régimen de flujo

En la Figura 6 se muestran los resultados del régimen de flujo en la inactivación de microorganismos. Se observa que el aumento en el caudal provoca una disminución en la pendiente de la curva de desinfección; este efecto es notorio en los primeros 30 min (≈ 4 kJ/L) de reacción. Posterior a este tiempo se alcanza una región de estabilidad que se prolonga hasta el final de la reacción.

Estos comportamientos en la inactivación respecto al caudal coinciden con los resultados encontrados por Sichel *et al* [40], quienes trabajaron con catalizador $\text{TiO}_2\text{-P-25}$ en un CPC y observaron que se alcanza mayores tasas de inactivación a menores velocidades de flujo, debido a un mayor tiempo de exposición a la radiación.

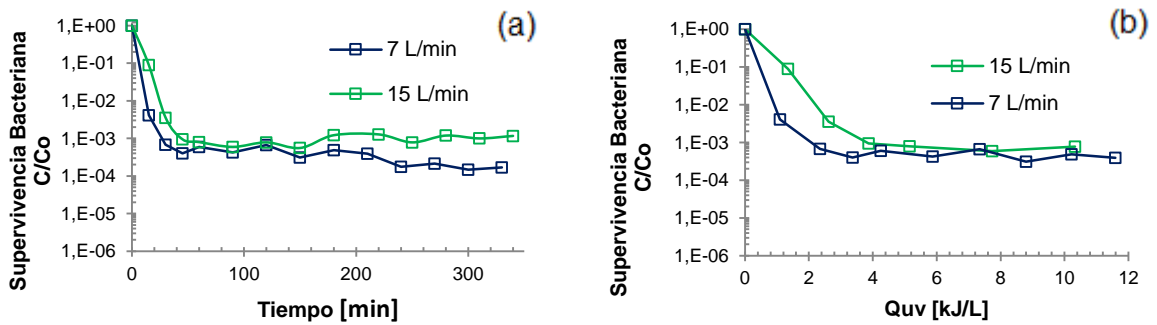


Figura 5. Inactivación heliofotocatalítica de *E.coli* en presencia de 0,1 g/L de TiO_2 P-25 a diferentes caudales en función de: (a) Tiempo [min] y (b) Q_{uv} [KJ/L].

De acuerdo con los resultados se escogió trabajar con un caudal de 10 L/min garantizando que no se presente sedimentación del catalizador modificado con plata.

3.2.3. Evaluación fotocatalítica en *batch* a radiación constante

En la Figura 7 se muestran los resultados de la fotodesinfección de *E.coli*, utilizando catalizadores de TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{Ag}(x)$ y TiO_2 P-25. Las concentraciones de microorganismos detectadas durante la reacción se normalizaron y compararon

respecto al tiempo. En todos los casos la radiación se mantuvo constante a 250 W/m².

El comportamiento del catalizador TiO₂ y TiO₂ P-25 es prácticamente igual en cuanto a su tendencia en la inactivación, lo que sugiere que la síntesis del catalizador por el método hidrotérmal a partir del precursor Ti(O-But)₄ garantiza la formación del TiO₂ con presencia de por lo menos una de las fases de la estructura cristalina, como la anatasa que intervienen en su desempeño como catalizador (ver Figura 3). También muestra que no hay una dependencia de la inactivación de los microorganismos respecto al área superficial específica del catalizador dado que para el catalizador comercial TiO₂ Degussa P-25 es de 55 m²/g mientras el que se obtuvo por síntesis hidrotérmal tiene un área específica 373 m²/g según pruebas BET realizadas.

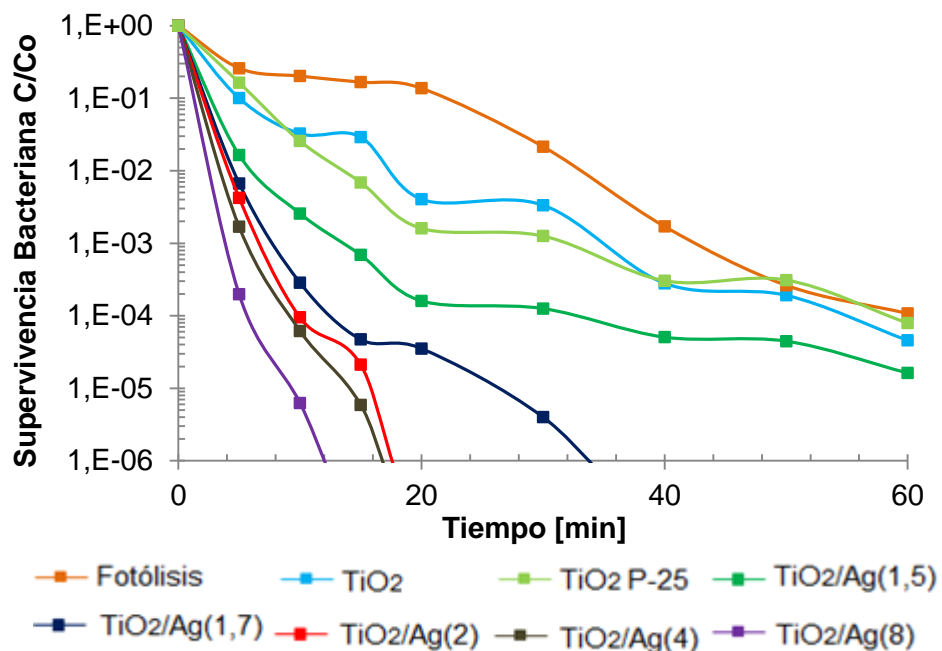


Figura 6. Inactivación fotocatalítica de *E.coli* usando TiO₂, TiO₂/Ag(x) y TiO₂ P-25 a una concentración de 0,1g/L y radiación constante de 250 W/m². Cada punto representa un promedio de 3 valores tomados a igual tiempo.

Al estudiar la influencia de la concentración de Ag en el fotocatalizador se encontró que la inactivación de *E.coli* se ve favorecida con el aumento del contenido de Ag, observándose que se logra una inactivación total para valores superiores a 1,7; este comportamiento se puede atribuir al aumento en la absorción de luz hacia el rango visible como se evidenció en las pruebas de DRS (ver Figura 4) y a que el metal actúa como trampa de electrones e-BC en la superficie del TiO₂ retrasando la recombinación de las especies fotogeneradas (e⁻/h⁺) [23-25]. A su vez un comportamiento similar fue reportado en trabajos previos de Castro *et al* [12] quienes experimentaron con catalizadores modificados con plata preparados por el método hidrotérmal siguiendo el mismo protocolo de éste trabajo, sin embargo reporta mayor inactivación en tiempos más cortos, esto se justifica porque las pruebas fueron realizadas con agua destilada y no cuenta con la interferencia de la carga inorgánica real del agua; puesto que los iones y sales inorgánicas presentes pueden reaccionar con las especies oxidantes y disminuir su capacidad de desinfección [49, 50].

Para probar la efectividad de la inactivación del microorganismo se encontraron tiempos de desinfección efectivos. En la Tabla 4 se presentan los TDE₂₄ para las diferentes reacciones en la cámara *suntest* con una radiación solar simulada de 250 W/m².

Tabla 4. Tiempos de desinfección efectivos TDE₂₄.

Catalizador	TDE ₂₄ (min)
Fotólisis, TiO ₂ y TiO ₂ /Ag(1,5)	No alcanzado
TiO ₂ /Ag(1,7)	40
TiO ₂ /Ag(2)	20
TiO ₂ /Ag(4)	20
TiO ₂ /Ag(8)	15

3.3 DESINFECCIÓN HELIOFOTOCATALÍTICA EN UN CPC

En la Figura 8 se muestran los resultados de la inactivación de *E.coli* respecto al tiempo para los catalizadores TiO_2 y $\text{TiO}_2/\text{Ag}(x)$ con x : 1,5 y 2, tomando como criterio de parada para la reacción una energía acumulada de 60 Wh/m^2 . Adicionalmente se muestra en el inserto de la figura el comportamiento de la radiación en (W/m^2) durante el tiempo de la reacción.

La acumulación de energía depende mucho de las condiciones climáticas, por lo que para llegar a una intensidad acumulada de 60 Wh/m^2 , cada reacción demoró tiempos diferentes; por ejemplo la reacción con el fotocatalizador de TiO_2 tardó 120 min mientras que para el de $\text{TiO}_2/\text{Ag}(2)$, demoró 260 min. Este hecho se ve influenciado por el comportamiento de la intensidad de radiación en cada día, el cual se observa en el inserto.

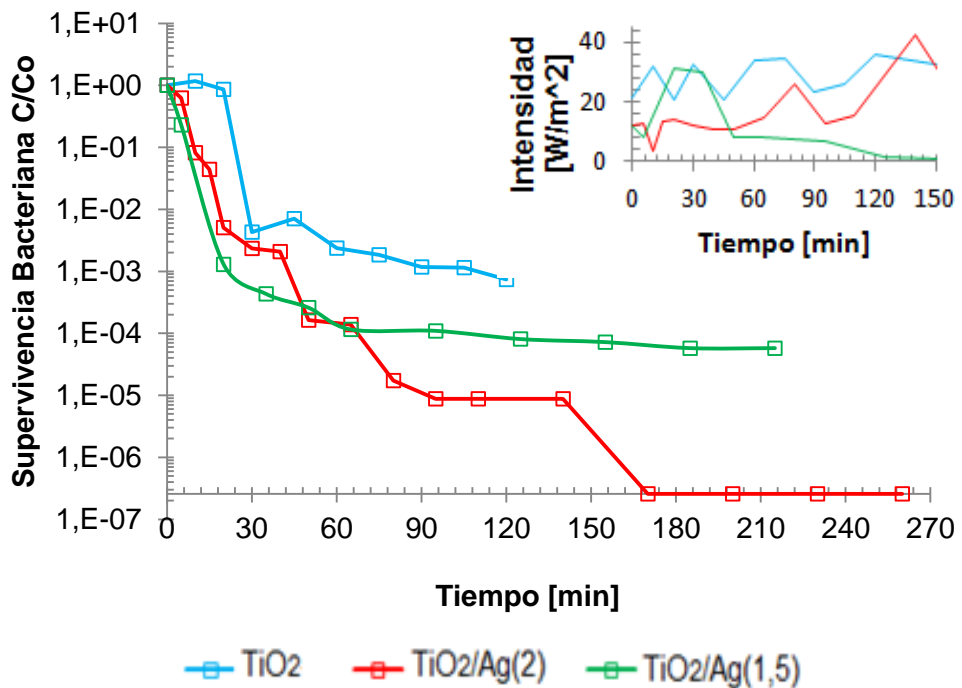


Figura 8. Inactivación fotocatalítica de *E.coli* TiO_2 y $\text{TiO}_2/\text{Ag}(x)$ a una concentración de $0,1 \text{ g/L}$ para una intensidad acumulada de 60 Wh/m^2 con radiación solar real. Cada punto representa un promedio de 3 valores tomados a igual tiempo. El inserto contiene la radiación UV medida durante la reacción.

Adicionalmente se muestra un comportamiento que no se esperaba, debido a que para las reacciones hechas en *batch* (ver Figura. 7) la pendiente inicial de inactivación depende de la concentración de Ag en el catalizador y es más pronunciada a mayor valor, característica que no se observó para la reacción en el CPC, con lo que se sugiere que la variabilidad de la radiación afecta el proceso de inactivación. A su vez para un tiempo aproximado de 50 min la tendencia de inactivación en el CPC se invierte. El catalizador que contiene 1,5 % de Ag presenta una disminución de la pendiente de inactivación del microorganismo permaneciendo en un valor casi constante de concentración de *E.coli*, mientras que el de 2 % de Ag continúa inactivando hasta llegar a valores incontables de bacterias a los 170 min, esto se explicaría mirando el inserto de la Figura. 8 donde se puede evidenciar que a partir de los 50 minutos aproximadamente hay un cruce entre las dos curvas de radiación incidente, a partir del cual hay un aumento en la radiación para el catalizador $\text{TiO}_2/\text{Ag}(2)$ y una disminución para $\text{TiO}_2/\text{Ag}(1,5)$.

Una disminución en la radiación solar hace que se generen menor cantidad de especies oxidantes, las cuales no compensan la inhibición causada por el incremento inicial de los productos de la lisis bacteriana, los cuales actúan como barrera de protección del microorganismo contra las especies oxidantes, promoviendo su restauración natural [49, 51].

Para la reacción con fotocatalizador TiO_2 , no se mejoró la inactivación, debido a que aunque la radiación se mantuvo alta durante toda la reacción, al no estar dopado con plata se presenta rápida recombinación de las parejas electrón-hueco (e^-h^+) impidiendo así que ocurran las reacciones redox responsables de la formación de especies oxidantes que intervienen en la degradación fotocatalítica [9], además a esto se le suma que los microorganismos presentan una variedad de cromóforos dentro de las células que absorben radiación en longitudes de onda UV-A y hacen adaptar las células a la exposición a la luz [52].

Estos resultados sugieren que al expresar la inactivación de *E.coli* en un CPC en términos del tiempo experimental podría dar lugar a interpretaciones erróneas de los resultados dado que debido a las variaciones de la intensidad de cada día, se tienen tiempos de duración diferentes para cada reacción, con lo que no se podría generalizar un tiempo de inactivación. Por tal motivo para todas las reacciones de fotodesinfección bajo luz solar real se decidió utilizar como variable la energía UV acumulada Q_{uv} . (ver ecuación 1)

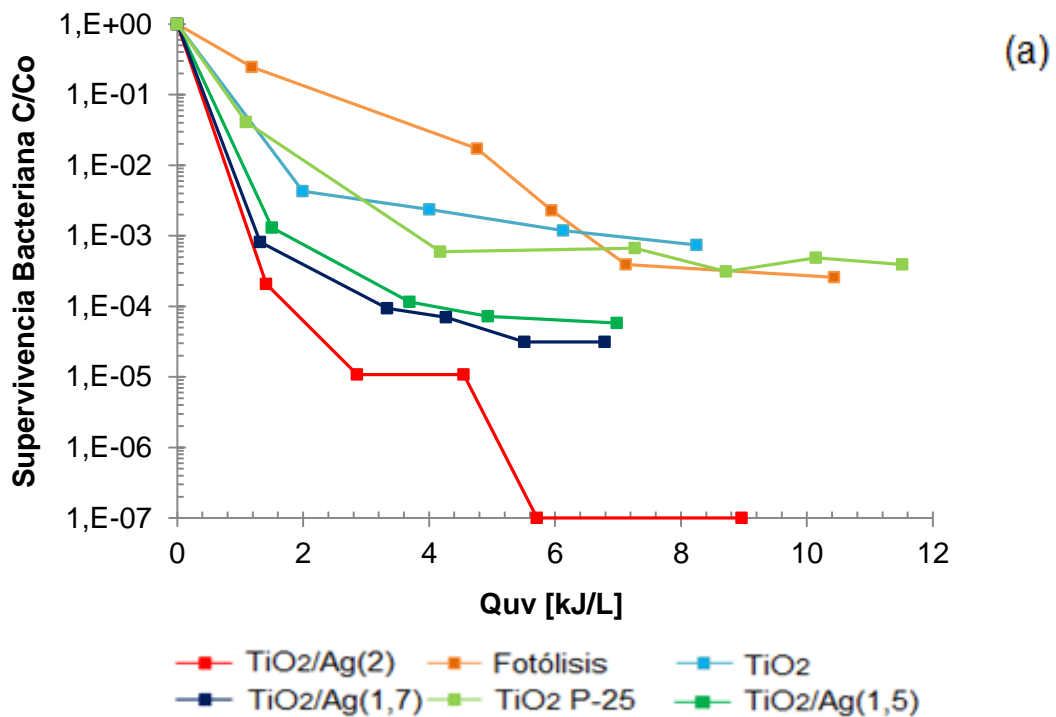
En la Figura 9 se presenta los resultados de la fotodesinfección de *E.coli* utilizando los catalizadores TiO_2 , $TiO_2/Ag(x)$, TiO_2 P-25 y sin catalizador (fotólisis) con radiación solar real en un CPC. A partir de las pendientes iniciales de inactivación de microorganismos (hasta un valor de 2 kJ/L) se puede observar que al aumentar la concentración de Ag en los fotocatalizadores, aumenta la tendencia de inactivación. Este resultado coincide con los encontrados en la reacción a radiación constante (Figura. 7); no obstante si se analiza el tiempo restante de reacción solo se alcanza una inactivación completa con una concentración de 2 % de Ag a una intensidad acumulada de aproximadamente 6 kJ/L. Los TDE₂₄ se muestran en la Tabla. 4.

El aumento en la tendencia de desinfección observada con la modificación y aumento de la concentración de Ag pueden ser atribuidas al aumento en la absorción de luz del catalizador como se observó con las pruebas de DRS.

Mai *et al* [53]; sintetizaron los catalizadores por el método sol-gel, afirmaron que el aumento en la concentración de Ag puede tener dos efectos favorables para la desinfección: (i) El incremento en el rango de absorción promueve la generación de especies oxidantes por activación del TiO_2 bajo luz visible y (ii) la Ag actúa como una trampa de electrones reduciendo el proceso de recombinación de los pares e^-h^+ . A su vez Castro *et al* [12] encontraron un comportamiento similar con los catalizadores modificados con Ag sintetizados por el método hidrotérmal y probados en la inactivación de *E.coli* bajo radiación solar simulada y luz visible, los

cuales permitían reducir apreciablemente el tiempo de exposición a la luz al ampliar el rango de absorción a longitudes de onda > 400 nm.

Adicionalmente al detallar la Figura 9. (b) para los catalizadores con 4 y 8 % de Ag, se observa un comportamiento atípico en el proceso de inactivación de *E.coli*; para el catalizador $\text{TiO}_2/\text{Ag}(4)$ la concentración de microorganismos disminuye hasta que en aproximadamente 1,5 kJ/L se frena el proceso de inactivación permaneciendo en un valor constante por un tiempo para luego volver a aumentar hasta una concentración bastante significativa. El mismo comportamiento se observa con el catalizador $\text{TiO}_2/\text{Ag}(8)$, sin embargo para este catalizador la concentración de *E.coli* si llegó a valores indetectables al acumular una energía de 1,2 kJ/L, posteriormente permaneció en un valor constante y en 4 kJ/L volvió a aumentar la concentración de *E.coli* a valores parecidos a los obtenidos con 4% de Ag.



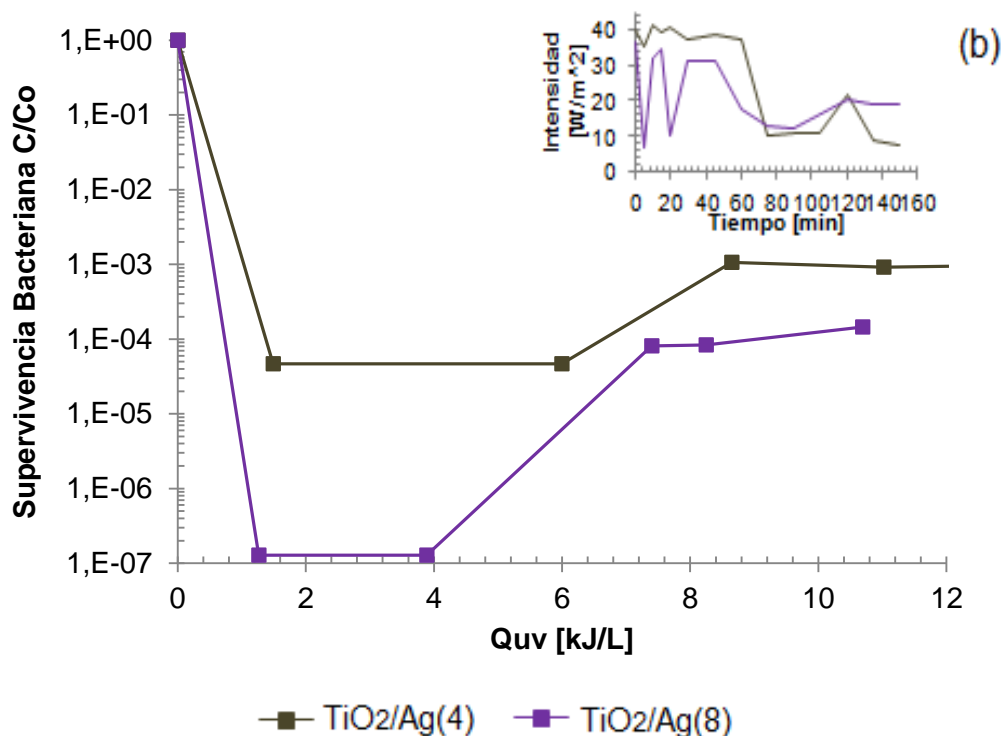


Figura 9. Inactivación fotocatalítica de *E.coli* hasta llegar a una intensidad acumulada de 60 Wh/m² en reacciones de: (a) TiO₂, TiO₂/Ag(x) con x: 1,5, 1,7 2, 8, TiO₂ P-25 y Fotólisis (b) TiO₂(4) y TiO₂/Ag(8). El inserto contiene la radiación UV medida durante la reacción.

Observando el inserto se sugiere que la variación de la intensidad podría estar influyendo en dicho comportamiento por la tendencia de la gráfica a aumentar la inactivación a alta radiación y presentarse recrecimiento cuando esta baja; sin embargo este no sería un parámetro que defina totalmente dicha tendencia.

No hay autores que hayan reportado un comportamiento similar, dado que muchos de los trabajos realizados en el CPC para inactivación de *E.coli* emplean agua destilada y catalizador TiO₂ P-25 [4,22]; no obstante estudios realizados en *batch* han demostrado que a concentraciones de Ag muy altas en los catalizadores se perjudica la inactivación de microorganismos, debido a que un exceso de plata en la estructura del TiO₂ disminuye la capacidad de absorción de fotones por el bloqueo de la luz que llega a la superficie reduciendo así el número de especies fotogeneradas e⁻/h⁺, ya que el metal pasa a actuar como centro de recombinación

ocupando los sitios activos del TiO_2 en el que se absorben las especies de reacción redox [41, 54]. A su vez Xiong *et al*, [26] y Ma *et al*, [47] encontraron que con concentraciones de Ag altas aumenta la recombinación electrón-hueco, disminuyendo la tasa de inactivación de microorganismos. Ambos trabajos presentaron un valor de 2% Ag como el óptimo para la desinfección en *batch* bajo radiación UV.

En la Figura 10 se muestran los resultados de la fotodesinfección de *E.coli* en oscuridad para catalizadores TiO_2 y $\text{TiO}_2/\text{Ag}(x)$ en concentraciones de 1,5 y 8 % y sin catalizador (estrés mecánico). Se puede observar que en ausencia de luz el catalizador TiO_2 presenta prácticamente nula fotoactividad, presentando un comportamiento similar a la prueba de estrés mecánico. A su vez el catalizador que presenta la mayor concentración de Ag tiene una tendencia mayor en la inactivación; esto es debido a que los iones Ag^+ son altamente tóxicos para los microorganismos ya que pueden unirse a la membrana de la pared celular bacteriana (ligeramente negativa) y alterar su funcionalidad hasta llegar a producir la muerte. [30, 31].

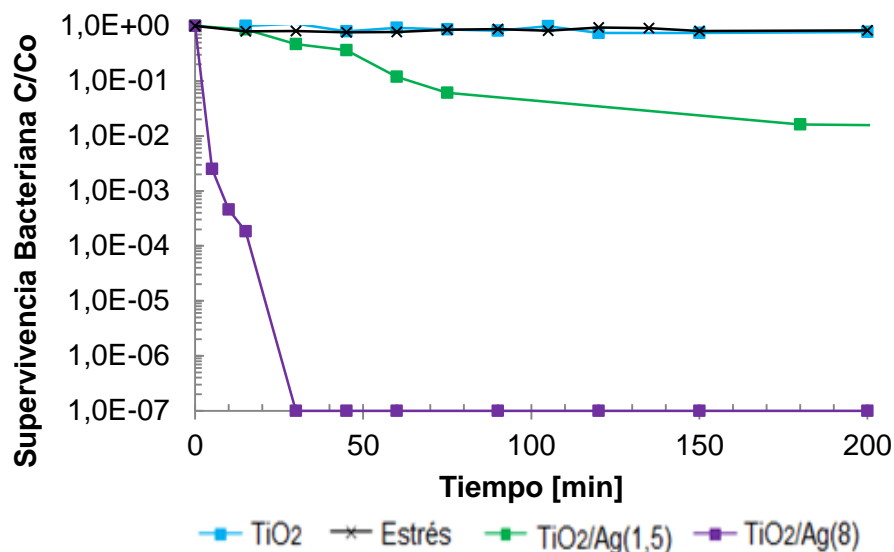


Figura 10. Inactivación fotocatalítica de *E.coli* en oscuridad usando TiO_2 y $\text{TiO}_2/\text{Ag}(x)$ a una concentración de 0,1 g/L y sin catalizador.

En adición a lo anterior Ma *et al* [47] informó que la descarga de Ag⁺ es más significativa en oscuridad que bajo irradiación UV, y que esta aumenta con mayores valores de concentración; con esto podemos explicar que al descargarse mayor cantidad de Ag⁺ en el agua, se logra una rápida desinfección y tal y como se ve en la Figura 10, para un 8 % es mayor la tendencia de inactivación.

Tabla 5. Tiempos de desinfección efectivos TDE₂₄ para el CPC.

Radiación	Catalizador	TDE24 (min)
Solar real	TiO ₂ , TiO ₂ /Ag(x) x:1,5, 1,7, 4 y 8 TiO ₂ /Ag(2)	No alcanzado T(Q _{UV} =6kJ/L)
Oscuridad	TiO ₂ y TiO ₂ /Ag(1,5) TiO ₂ /Ag(8)	No alcanzado 30

Finalmente, estos resultados permiten establecer que la modificación de los catalizadores con Ag favorece la inactivación de *E.coli* debido a que se amplía el rango de absorción de luz UV a luz visible. Sin embargo cuando se trabaja con un CPC, los catalizadores con concentraciones superiores al 2% de plata presentan un comportamiento inesperado que contradice el efecto de total inactivación en *batch* a radiación constante, observándose solo una tendencia marcada de inactivación para la primera parte de la reacción. Solo hay inactivación total del microorganismo con un valor de 2% en Ag.

CONCLUSIONES

Fotocatalizadores de TiO_2 con Ag entre 2 y 4% molar, sintetizados por el método hidrotérmico, tienen la capacidad de desinfectar agua con carga inorgánica real y contaminada artificialmente con *E.coli*, bajo radiación solar (en valores cercanos a 6 kJ/L) en un colector parabólico compuesto.

Se determinó que para la desinfección fotocatalítica del agua a condiciones reales de radiación solar en un CPC es necesario determinar la inactivación de *E.coli* con respecto a la energía acumulada por unidad de volumen (Q_{uv}) para efectos de comparación.

RECOMENDACIONES

Realizar fijación de TiO_2 modificado con Ag, con el fin de evitar la etapa de separación de fotocatalizador después del proceso de inactivación del microorganismo.

Estudiar a fondo el comportamiento en la tendencia de inactivación para los catalizadores con concentración de Ag mayor al 4% nominal molar.

REFERENCIAS

- [1] GUIMARAES, J.R., IBAÑEZ J., LITTER, M. and, PIZARRO, R. Desinfección de Aguas y aire. En: Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea. Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, M.A.Blesa (Editor), Digital Grafic, La Plata, 2001, Capítulo 15, p. 305-315. ISBN 987 43 3809 1. <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/CYTED/default.htm>.
- [2] WHO/UNICEF. Progress on Sanitation and Drinking-water: 2012 Update, World Health Organization and UNICEF, 2012. En: <http://www.unicef.org/media/files/JMPreport2012.pdf>.
- [3] Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo Sostenible (2012, junio22). En: <http://www.undp.org/content/undp/es/home/presscenter/events/2012/June/rio-20-sustainable-development/>
- [4] RINCÓN, Angela and G. PULGARIN, Cesar. Field Solar *E. coli* inactivation in the absence and presence of TiO₂: is UV solar dose an appropriate parameter for standardization of water solar disinfection? *Solar Energy*. 2004, 77, 635-648.
- [5] KHAENGRAENG, R. and REED, R.H. Oxygen and photoinactivation of *Escherichia coli* in UVA and sunlight. *Journal of Applied Microbiology*. 2005, 99, 39-50.
- [6] OATES, Peter M. SHANAHAN, Peter and POLZ Martin F. Solar disinfection (SODIS): simulation of solar radiation for global assessment and application for point-of-use water treatment in Haiti. *Water Research*. 2003, 37, 47–54.

- [7] LOPÉZ, Polo. FERNANDEZ, Pilar, UBOMBA, E. NAVNTOFT and C. GARCIA. Elimination of water pathogens with solar radiation using an automated sequential batch CPC reactor. *Journal of Hazardous Materials*. 2011, 196, 16-22.
- [8] CASTRO, Camilo. "Transition metal modifications on TiO₂: Development of materials for the photocatalytic disinfection of water". Bucaramanga. 2010. Tesis Doctoral. Universidad Industrial de Santander.
- [9] CANDAL, R. J, BILMES S. A., BLESA, M. A. Semiconductores con actividad fotocatalítica. En "Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea", M. A Blesa Ed. CYTED. Pp.79-101. En línea: <<http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/10cap04.pdf>>
- [10] FUJISHIMA, A., ZHANG, X., TRYKC, D.A."TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena". *Surface Science Reports* 2008, 63, 515-582.
- [11] CHO, Min, CHUNG, Hyenmi, CHOI, Wonyong and YOON, Jeyong. Linear correlation between inactivation of E. coli and OH radical concentration in TiO₂ photocatalytic disinfection. *Water Research*. 2004, 38, 1069–1077
- [12] CASTRO, Camilo A, JURADO, Adriana, SISSA, Diana and GIRALDO, Sonia A. Performance of Ag-TiO₂ Photocatalysts towards the Photocatalytic Disinfection of Water under interior-Lighting and Solar-Simulated Light Irradiations. *International Journal of Photoenergy*. Vol 2012, Article ID 261045, 10 pgs. Doi:10.1155/2012/261045.
- [13] VARGAS, X., ATEHORTÚA, J.D., SIERRA, D.C., VALENCIA, S., MARÍN, J. M. y RESTREPO, G. "Remoción de colorantes azo en efluentes líquidos a partir de dióxido de titanio sintetizado por método solvotermal" en: Memorias II Simposio

Latinoamericano de Procesos Avanzados de Oxidación y sus combinaciones con otros procesos: Principios y Aplicaciones, Medellín (Colombia) 2008, 318-326.

[14] PELAEZ, Miguel, NOLAN, Nicholas. T, PILLAI, Suresh C, SEERY, Michael K, FALARAS, Polycarpos, KONTOS Athanassios G, DUNLOP, Patrick S.M, HAMILTON Jeremy W.J, BYRNE, J. Anthony, O'SHEA, Kevin, ENTEZARI, Mohammad H, and DIONYSIOU, Dionysios D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental* 2012, 125, 331-349.

[15] ZHANG, Renyuan, AHMED, A., SALEM, Elzatahry. AL-DEYAB, ZHAO Dongyuan. Mesoporous titania: From synthesis to application. *Nano Today*. 2012, 7, 344-366.

[16] SUN, Darren Delai, TAY, Joo Hwa, TAN Koh Min. Photocatalytic degradation of *E. coli* in water. *Water Research*. 2003, 37, 3452–3462.

[17] RINCÓN, Angela G, PULGARIN, Cesar. Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H₂O₂ on *E. coli* K12 photocatalytic inactivation by TiO₂. Implications in solar water disinfection. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2004, 51, 283–302.

[18] HOFFMANN, M.R., MARTIN, S.T., CHOI, W.Y., BAHNEMANN, D.W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.* 1995, 95, 69–96.

[19] CASTRO, Camilo A, CENTENO, Aristóbulo, GIRALDO, Sonia A. Iron promotion of the TiO₂ photosensitization process towards the photocatalytic oxidation of azo dyes under solar-simulated light irradiation. *Materials Chemistry and Physics*. 2011, 129, 1176–1183.

[20] BLAKE, D.M., MANESS, P.C., HUANG, Z., WOLFRUM, E.J. y HUANG, J. Separation and Purification Methods. 1999, 28(1), 1-50.

- [21] BEHAR, D, RABANI, J. *Journal of Physical Chemistry B*. 2006, 110, 8750–8755.
- [22] BAMWENDA, G.R., TSUBOTA, S., NAKAMURA, T., HARUTA, M. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 1995, 89, 177—189.
- [23] MALATO, S., FERNÁNDEZ. I. P., MALDONADO, M. I., BLANCO, J., GERNJA, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*. 2009, 147, 1–59.
- [24] SUBRAMANIAN, Vaidyanathan, WOLF, Eduardo E and KAMAT Prashant V. Catalysis with TiO₂/Gold Nanocomposites. Effect of Metal Particle Size on the Fermi Level Equilibration. *Journal of the American Chemical Society*. 2004, 126, 4943–4950.
- [25] MENG NI, Michael K.H. LEUNG, Dennis Y.C. LEUNG and Sumathy K. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2007, 11, 401-425.
- [26] XIONG, Zhigang, MA, Jizhen, NG, Wun Jern. WAITE, David, ZHAO, X.S. Silver-modified mesoporous TiO₂ photocatalyst for water purification. *Water Research*. 2011, 45,2095-2103.
- [27] SEERY, Michael K., GEORGE, Reenamol, FLORIS Patrick, PILLAI, Suresh.C. Silver doped titanium dioxide nanomaterials for enhanced visible light photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology*. 2007, 189, 258 -263.
- [28] LI, WR., XIE, XB, SHI QS, ZENG HY, OU-YANG YS, CHEN YB. Antibacterial activity and mechanism of silver nanoparticles on Escherichia coli. *Appl Microbiol Biotechnol*. 2010, 85(4):1115-22.

- [29] SONDI, Ivan and SALOPEK-SONDI, Branka. Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004, 275, 177–182.
- [30] KIM, Jun Sung, KUK, Eunye. Antimicrobial effects of silver nanoparticles. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*. 2007, 3, 95 – 101.
- [31] VIDAL, A and DÍAZ, A.J. *Water Environment Research*. 2000, 72(3), 271.
- [32] NAVNTOFT, C, UBOMBA-JASW, E, McGUIGAN, K.G, FERNÁNDEZ. I. P. Effectiveness of solar disinfection using batch reactors with non-imaging aluminium reflectors under real conditions: natural well water and solar light. *J. Photochem. Photobiol. B: Biology*. 2008, 93, 155-161.
- [33] ALROUSAN, M.I, LÓPEZ, Polo DUNLOP, M, FERNÁNDEZ .I., P, BYRNE, J.A. Solar photocatalytic disinfection of water with immobilized titanium dioxide in re-circulating flow CPC reactors. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012, doi:10.1016/j.apcatb.2012.07.038
- [34] AHMED, S., RASUL, M.G., BROWN, R. and HASHIB, M.A. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater : a short review. *Journal of Environmental Management*. 2011, 92(3), 311-330.
- [35] BEHNAJADY, M.A., MODIRSHAHLA, N., SHOKRI, M., RAD, B. Enhancement of photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles by silver doping: photodeposition versus liquid impregnation methods. *Global NEST Journal*. 2008, 10, No 1, 1-7.
- [36] BRUNAUER, S., EMMETT, P. H. and TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*. 1938, 60, 309-19.

[37] ELLIOTT P. BARRETT, LESLIE G. JOYNER AND PAUL P. HALEND. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. In: Computations from Nitrogen Isotherms. The volume and area distributions in porous substance. 1951,73, 373-380.

[38] MORENO Andrea, CENTENO Aristobulo, CASTRO Camilo, GIRALDO Sonia. Cinética de la desinfección fotocatalítica del agua contaminada con E.coli: Efecto de la concentración del fotocatalizador y la potencia de irradiación. Chile, Información Tecnológica ISSN: 0718-0764, 2011 vol: 22 fasc: 3 págs: 69-78.

[39] RIVERA Diego, CAMELO Mauricio, ESTRADA Germán, OBANDO Melissa, BONILLA Ruth. Efecto de diferentes plaguicidas sobre el crecimiento de *Azotobacter chroococcum*. Revista Colombiana de Biotecnología. Rev. colomb. biotecnol v.12 n,1 Bogotá ene./jun. 2010, en http://www.scielo.unal.edu.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S01233475201000100010&lng=es&nrm

[40] SICHEL, Cosima, BLANCO, Julián, MALATO, Sixto, FERNÁNDEZ. I., Pilar. Effects of experimental conditions on *E. coli* survival during solar photocatalytic water disinfection. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2007, 189, 239–246.

[41] CASTRO, C.A., OSORIO, P., SIENKIEWICZ, A., PULGARIN, C., CENTENO, A., GIRALDO, S.A. Photocatalytic production of 1O_2 and $\bullet OH$ mediated by silver oxidation during the photoinactivation of *E. coli* with TiO_2 , *Journal of Hazardous Materials*. 2011 211-212.

[42] AMIN, Shahab Ansari, PAZOUKI, Mohammad, HOSSEINNIA, Azarmidokht. Photocatalytic inactivation of bacteria in water using suspended and immobilized silver- TiO_2 . *Powder Technology*. 2009, 196, 241–245.

- [43] ZHAO, Wei, FENG, Lili, YANG, Rong, ZHENG Jie, LI Xingguo. Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of Ag modified hollow SiO₂/TiO₂ hybrid microspheres. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2011, 103, 181–189.
- [44] ZHANG, L.X., SHI, J.L., YU, J., HUA, Z.L., ZHAO, X.G., RUAN, M.L. “A New In-Situ Reduction Route for the Synthesis of Pt Nanoclusters in the Channels of Mesoporous Silica SBA-15” *Adv. Mater.* 2002, 14, 1510–1513.
- [45] BRUNAUER, S.; DEMING, L.S.; DEMING, W.E.; TROLLER, E. On the Theory of Van der Waals Adsorption of gases. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineering*. 1940, 41, 1755-1760.
- [46] SING, K.S.W., EVERETT, D.H., HAUL, R.A.W, MOSCOU, L., PIEROTTI, R.A., ROUQUÉROL, J., SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *IUPAC Pure & Appl. Chem.* 1985 57, No. 4, 603–619.
- [47] MA, Jizhen, XIONG, Zhigang, WAITE. T., David, WUN JERN, Ng, ZHAO, X.S. Enhanced inactivation of bacteria with silver-modified mesoporous TiO₂ under weak ultraviolet irradiation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, 144, 97–104.
- [48] WANG, P., HUANG, B., Qin, X. *et al.*, “Ag@AgCl: a highly efficient and stable photocatalyst active under visible light,” *Angewandte Chemie*. 2008. 47, No. 41, 7931–7933.
- [49] MARUGÁN, J., VAN GRIEKEN, R., SORDO, C. and CRUZ, C. “Kinetics of the photocatalytic disinfection of *Escherichia coli* suspensions”. *Applied Catalysis B*. 2008, 82, No.1-2, 27–36.

[50] COLEMAN, H.M., MARQUIS, C.P., SCOTT, J.A., CHIN, S and AMAL, R. "Bactericidal effects of titanium dioxide-based photocatalysts". *Chemical Engineering Journal*. 2005, 113, 55–63.

[51] ABDULLAH, M., LOW, G. K. C. and MATTHEUS, R. W. "Effects of Common Inorganic Anions on Rates of Photocatalytic Degradation of Organic Carbon Over Illuminated Titanium Dioxide". *The Journal of Physical Chemistry*. 1990, 94, 6820–6825.

[52] HERBERT, R.A. and CODD, G.A., The ecology of physiology of psychrophilic microorganism. *Microbes in Extreme Environments*. London Academic Press, London. 1986, 1-23.

[53] MAI, Lixiang, WANG, Dawei, ZHANG, Sheng, XIE, Yongjian, HUANG, Chunming, ZHANG, Zhiguang. Synthesis and bactericidal ability of Ag/TiO₂ composite films deposited on titanium plate. *Applied Surface Science*. 2010, 257, 974–978.

[54] DEVI, L. Gomathi, REDDY, K. Mohan. Photocatalytic performance of silver TiO₂: Role of electronic energy levels. *Applied Surface Science*. 2011, 257, 6821–6828.

ANEXOS

ANEXO A. COLECTOR PARABÓLICO COMPUESTO (CPC)

La ecuación explícita para un reflector CPC con un reactor tubular se puede obtener de la Figura A.1 donde un punto reflector genérico S puede describirse en términos de dos parámetros: el ángulo θ , comprendido entre los segmentos OA y OR (O es el centro del tubo receptor), y la distancia ρ , que viene dada por el segmento RS (tangente al tubo receptor en el punto R).

$$\rho = \overline{RS}$$

La solución matemática para la curva de la Figura A.1 viene dada por dos porciones separadas: una involuta ordinaria para el tramo entre los puntos A y B y una porción exterior desde B a C . Un parámetro importante para la definición de CPC es el ángulo de aceptación ($2\theta_A$), que delimita el rango angular dentro del cual todos los rayos incidentes son interceptados directamente por el tubo receptor o reflejados sobre el mismo.

$$\rho = R\theta \quad \text{Para parte AB de la curva.}$$

$$\rho = r \left[\frac{\theta + \theta_a + \pi - \cos(\theta - \theta_a)}{1 + \sin(\theta - \theta_a)} \right] \quad \text{para } \theta_a + \frac{\theta}{2} \leq |\theta| \leq \frac{3\pi}{2} - \theta_a \quad \text{Parte BC}$$

El factor de concentración (CCPC) de un captador CPC viene dado por:

$$C_{CPC} = \frac{1}{\sin\theta_a}$$

Los valores normales para el semi-ángulo de aceptación (θ_A), en el caso de aplicaciones fotoquímicas, van a estar entre 60 y 90 grados.

Este amplio ángulo de aceptación permite al receptor captar tanto la luz directa como una gran parte de la difusa, con la ventaja adicional de absorber errores tanto de la superficie reflectante como de alineamiento del tubo receptor, lo que resulta importante para conseguir un bajo costo del fotorreactor.

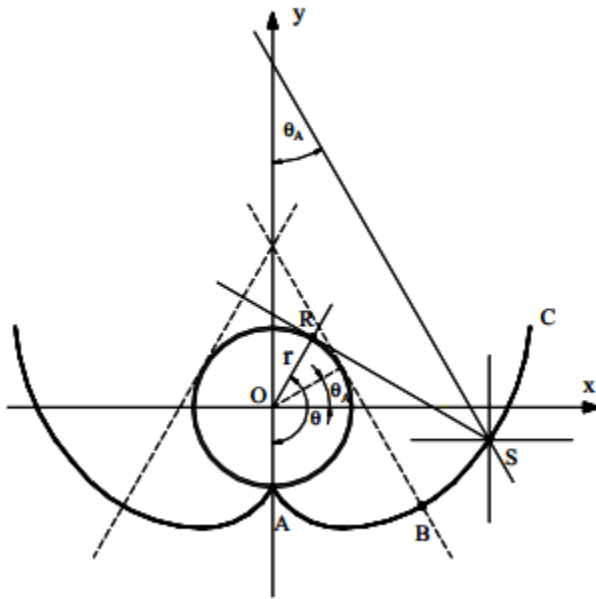


Figura A.1. Obtención de la curva de un captador CPC.

Fuente: Julián Blanco Gálvez, Sixto Malato Rodríguez, José Peral, Benigno Sánchez y Ana Isabel Cardona. Diseño de reactores para fotocatalisis: Evaluación comparativa de las distintas opciones. Cap11. <http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/17cap11.pdf>.

Un parámetro importante en este tipo de equipos son las dimensiones de estos, ya que en cualquier proceso fotocatalítico se debe garantizar que el máximo número posible de fotones útiles que llegan a dicho reactor sea utilizado por el mismo, evitando que los fotones salgan sin interceptar una partícula objeto de absorción de radiación. La intensidad de iluminación afecta la relación entre la velocidad de reacción y concentración catalizador (sensitizador). La dispersión y absorción de

luz hace que la densidad del fotón disminuya casi exponencialmente a lo largo de su trayectoria dentro de la suspensión del catalizador por lo que, a mayor intensidad de luz, mayor puede ser, en principio, la concentración del catalizador (sensitizador).

Cuando la concentración de catalizador (sensitizador) es muy alta, un efecto “pantalla” produce excesiva opacidad en la solución, impidiendo a las partículas más lejanas ser iluminadas y reduciendo el rendimiento del sistema. Cuanto más baja es la concentración del catalizador (sensitizador), menos opaca es la suspensión. En un tubo con diámetro ancho, solo se iluminará una capa exterior del reactor. Esto significa que un reactor con diámetro interior más amplio permite utilizar un catalizador con concentración más baja. Los diámetros demasiado pequeños no tienen sentido debido a la alta pérdida de presión y un diámetro muy grande implica un volumen oscuro considerable, reduciendo el rendimiento global del sistema. En los sistemas tipo CPC se maneja un flujo turbulento (Reynolds superior a 4000) lo cual le confiere una ventaja adicional puesto que permite garantizar que el catalizador siempre estará en suspensión y que este no se sedimentara en ninguna parte del circuito.

La superficie reflectante tiene por objeto dirigir y reflejar la luz útil hacia el reactor para conseguir un máximo aprovechamiento de esta y evitar pérdidas innecesarias, debiendo estar compuesta por un material que sea altamente efectivo para la reflexión de la radiación ultravioleta. Los espejos tradicionales basados en plata tienen una elevada reflectividad (radiación reflejada/radiación incidente) en el visible, pero no así en el intervalo de longitudes de onda entre 300 y 400 nm, siendo la mejor opción en este caso la utilización de espejos a base de aluminio [55]

El colector parabólico compuesto con el que cuenta el Centro de Investigación en Catálisis (Figuras A.2 y A.3) se encuentra soportado por una estructura de aluminio desarrollada por Ecosystem – Environmental Services, S.A. (Barcelona, España). El colector solar está constituido por un CPC unitario (0.6 m²) de cuatro

tubos de borosilicato de 50 mm de diámetro, 1.8 mm de espesor y 1000 mm de largo con sus respectivos espejos de aluminio anodizado. Está fijo a una inclinación de 10°. Trabaja como reactor en flujo piston (los 4 tubos están conectados en serie) Un panel fotovoltaico produce la energía eléctrica necesaria, la cual es acumulada en un controlador. Una batería que proporciona energía a una bomba centrífuga DANGER DEN D5 con el fin de recircular el agua del tanque a los tubos. La intensidad de la radiación solar UV es medida por un radiómetro global (ACADUS 85-PLS) el cual provee datos de energía incidente (W/m^2) y energía acumulada (Wh/m^2) cuya longitud de onda se encuentra entre 300 y 400nm.

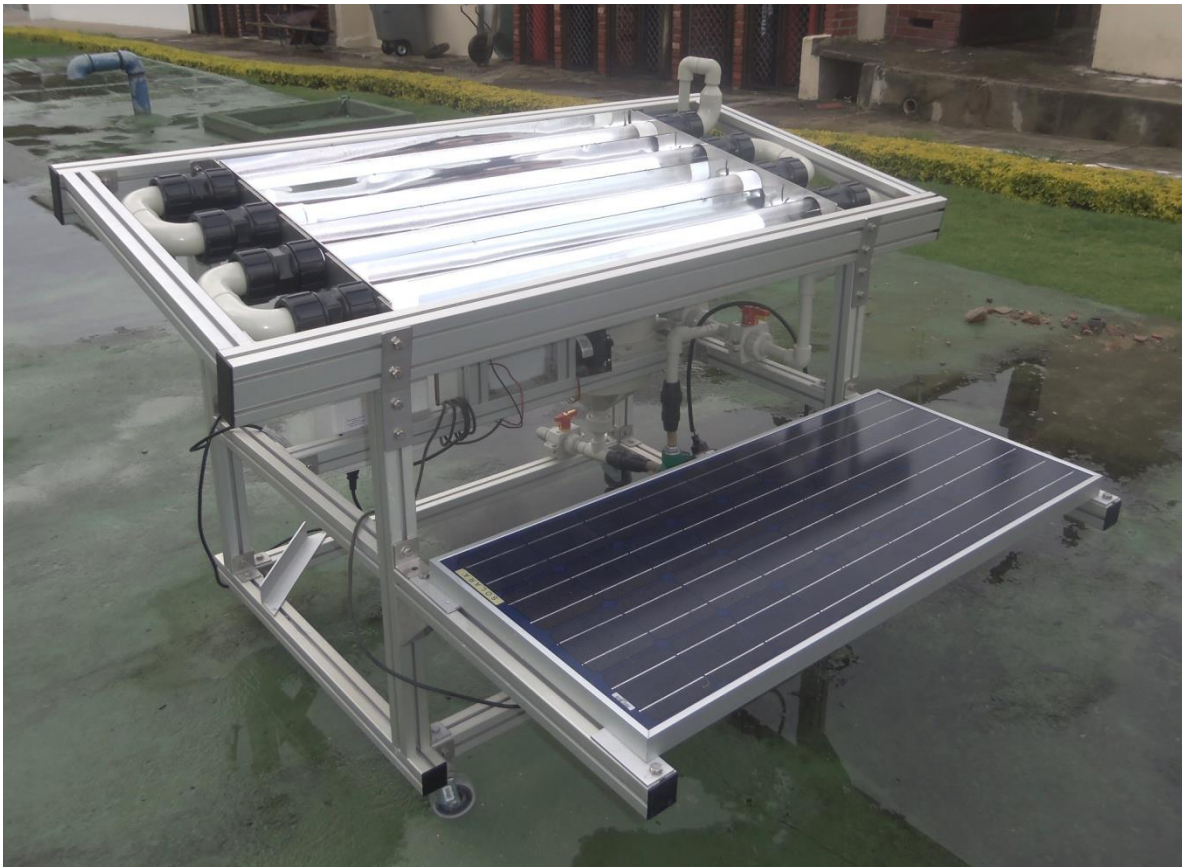


Figura A.2. Vista frontal del Colector Parabólico Compuesto (CPC).



Figura A.3. Vista posterior del Colector Parabólico Compuesto (CPC).

ANEXO B. ISOTERMAS DE ABSORCIÓN Y DESORCIÓN DE N₂

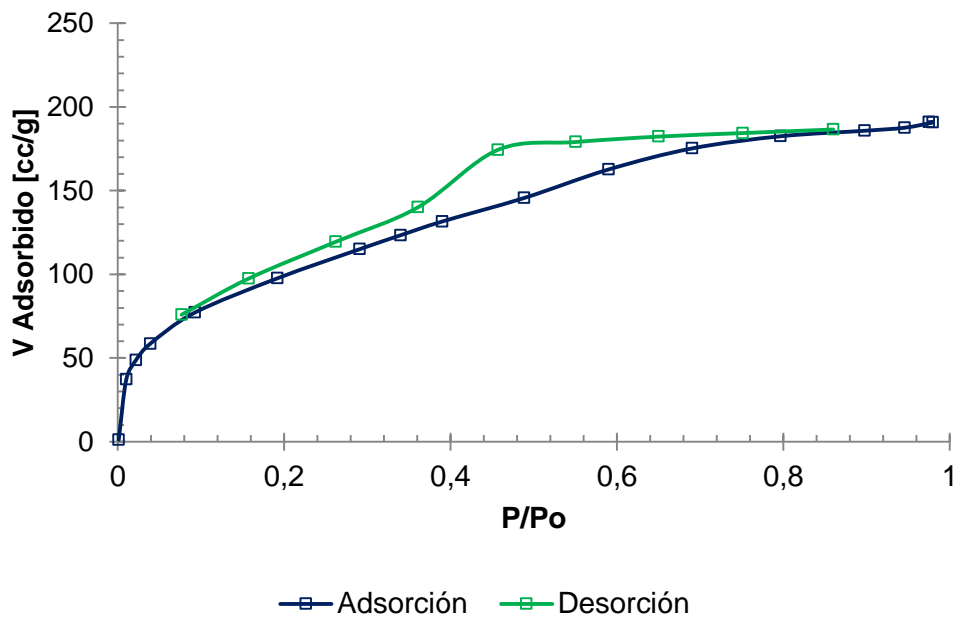


Figura B.1. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ del catalizador TiO₂/Ag(1,5)

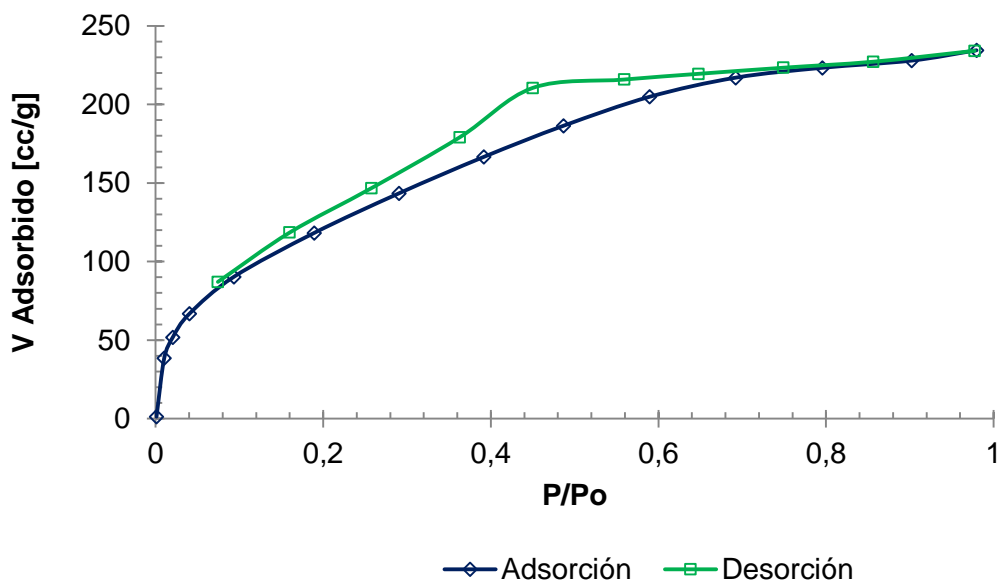


Figura B.2. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ del catalizador TiO₂/Ag(1,7)

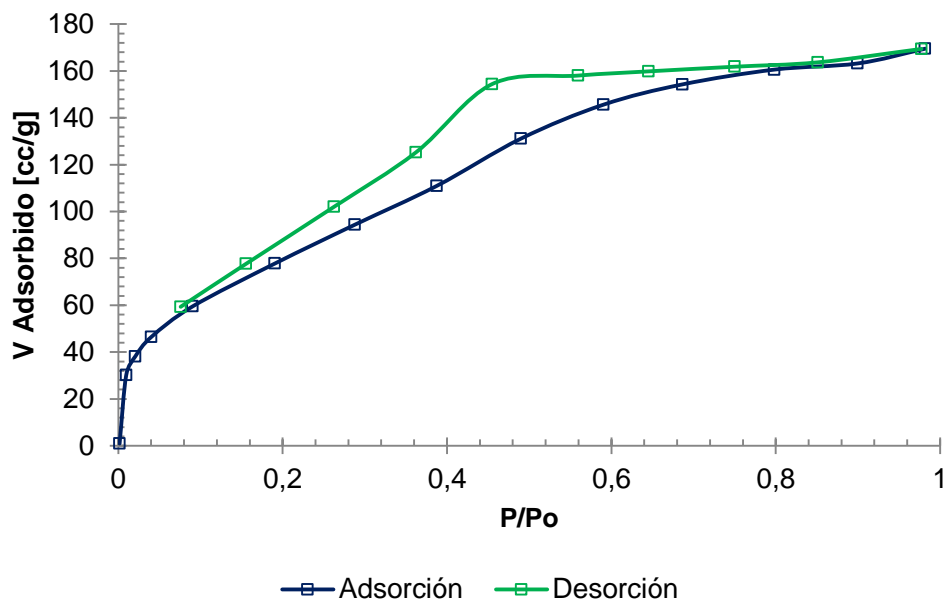


Figura B.3. Isoterma de adsorción-desorción de N₂ del catalizador TiO₂/Ag(2)

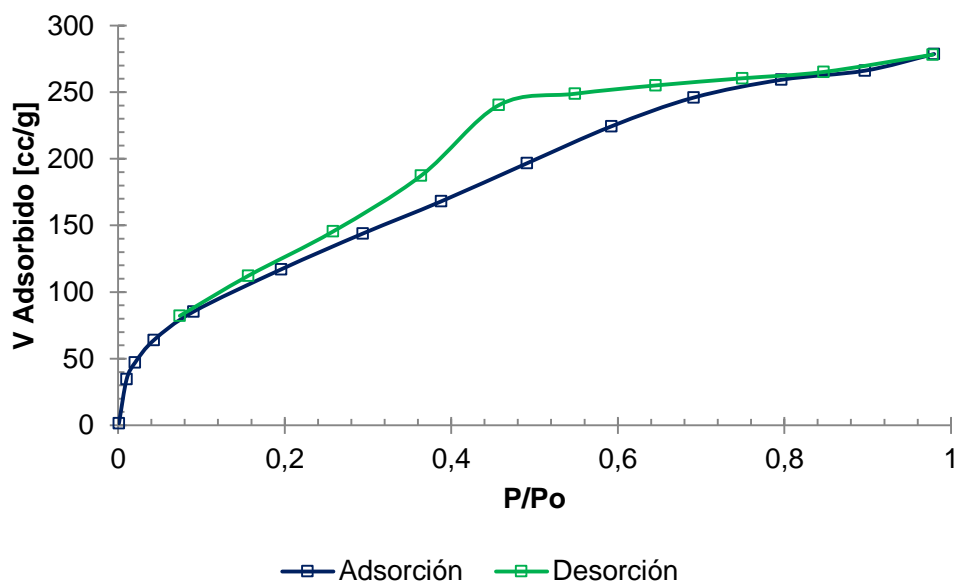


Figura B.4. Isoterma de adsorción-desorción de N₂ del catalizador TiO₂/Ag(4)

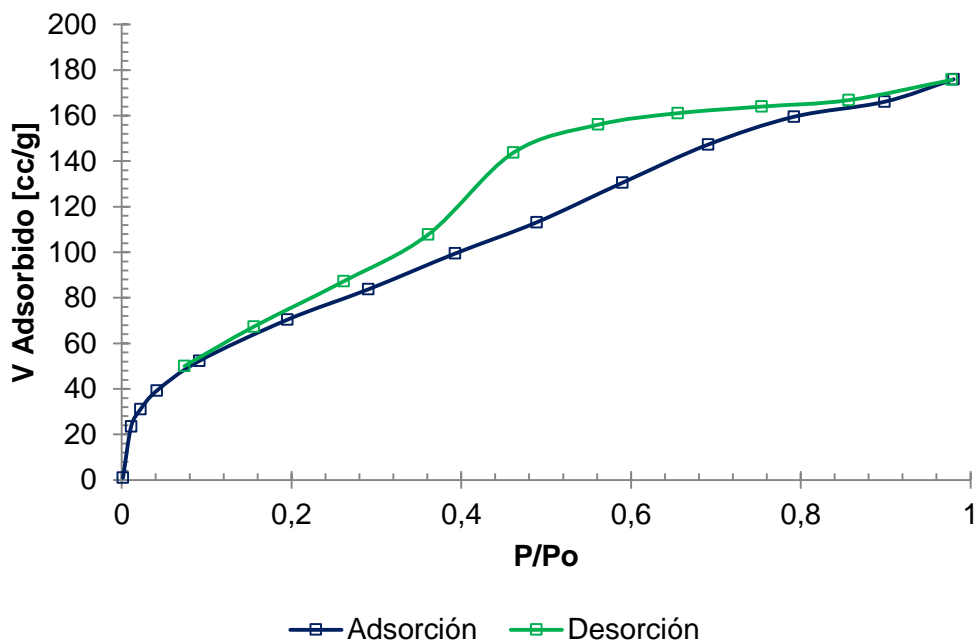


Figura B.5. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ del catalizador TiO₂/Ag(8)