

**EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE FOTOCATALIZADORES DE TiO_2
MODIFICADOS CON Cu**

WENDY MABEL MANCIPE GARZÓN

SANDRA MILENA SUÁREZ ROJAS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2014

**EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE FOTOCATALIZADORES DE TiO_2
MODIFICADOS CON Cu**

**WENDY MABEL MANCIPE GARZÓN
SANDRA MILENA SUÁREZ ROJAS**

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

Directora

**SONIA AZUCENA GIRALDO DUARTE
Ingeniera Química, Ph.D.**

Asesor

**EDWING ALEXANDER VELASCO ROZO
Ingeniero Químico, M.Sc.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2014

DEDICATORIA

A Dios,

A mis padres Francisco y Flor por su ejemplo, apoyo incondicional y su amor,

A mis hermanas Angie, Nilsa y Melissa por estar presente siempre y darme su ayuda en el momento justo,

A tí Eduardo por tu amor, tus consejos y compañía,

A mis amigas Ana María, Natalia, Sindy y Yaquelin por su voz de aliento y los buenos momentos compartidos.

WENDY MABEL MANCIPE GARZÓN

A Dios y a mi familia por su incondicionalidad.

Sandra Suárez

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander y a la Escuela de Ingeniería Química por la formación académica brindada.

A la profesora Sonia Giraldo por permitirnos ser parte del CICAT, por su enseñanza, su paciencia y sus aportes en la construcción de este trabajo.

Al Centro de Materiales y Nanotecnología CMN por el apoyo económico brindado.

A los compañeros del CICAT que de alguna u otra manera contribuyeron con sus conocimientos a la solución de situaciones durante el desarrollo de este trabajo, en especial al M.Sc. Edwing Velazco Rozo.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	15
1. DESARROLLO EXPERIMENTAL	22
1.1 SÍNTESIS DE FOTOCATALIZADORES	22
1.2 CARACTERIZACIÓN DE FOTOCATALIZADORES	24
1.3 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA	25
2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	28
2.1 CARACTERIZACIÓN	28
2.2 FOTODEGRADACIÓN DE ORANGE II	32
2.3 FOTOINACTIVACIÓN BACTERIANA	36
3. CONCLUSIONES.....	40
CITAS BIBLIOGRÁFICAS	41
BIBLIOGRAFÍA.....	47
ANEXOS.....	49

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Intercambio de cargas fotogeneradas del TiO ₂	15
Figura 2. Esquema del mecanismo de separación del par e ⁻ /h ⁺ en el sistema CuO-TiO ₂	18
Figura 3. Difractograma de rayos X de diferentes muestras. A: Anatasa; B:Broquita; R: Rutilo.	28
Figura 4. Tasas de decoloración de soluciones de Or-II para todos los fotocatalizadores.....	33
Figura 5. Inactivación fotocatalítica de E. coli en presencia de Degussa P-25 y catalizadores hidrotérmicos. Intensidad de luz: 400 W/m ²	37

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades texturales de fotocatalizadores.	30
Tabla 2. Indicadores cinéticos de fotodegradación.	32
Tabla 3. Indicadores cinéticos de fotodesinfección.....	38

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. Espectrofotometría de UV-Vis.....	49
ANEXO B. Difractograma de rayos X del Degussa P-25.....	50
ANEXO C. Isotermas de adsorción y desorción De N ₂	51
ANEXO D. Curvas de degradación De Or-II.....	52

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE FOTOCATALIZADORES DE TiO₂ MODIFICADOS CON Cu.*

AUTORES: Wendy Mabel Mancipe Garzón, Sandra Milena Suárez Rojas. **

PALABRAS CLAVE: fotocátalisis, Cu-TiO₂, agua, Orange II, *E. coli*.

DESCRIPCIÓN:

El proceso de fotocátalisis se destaca como una prometedora alternativa para la remoción de contaminantes orgánicos en el agua. En este trabajo se realizó la síntesis de fotocatalizadores de TiO₂ modificados con Cu en concentraciones de 0.06, 0.2, 2, 8 %mol, por los métodos de preparación sol-gel, hidrotérmico e impregnación incipiente. La actividad fotocatalítica de todas las preparaciones fue evaluada en la degradación del azo-colorante Orange II, adicionalmente los fotocatalizadores sintetizados por el método hidrotérmico se evaluaron en la desinfección de agua contaminada con *E. coli*. Las muestras analizadas por difracción de rayos X no mostraron señales asociadas al Cu, situación que puede ser interpretada como indicador de alta dispersión de Cu. Según la caracterización por adsorción-desorción de N₂, todos los fotocatalizadores sintetizados fueron considerados como mesoporosos y se encontró que existe una proporcionalidad directa entre el área superficial específica y la concentración de Cu para las muestras sol-gel e hidrotermal. La impregnación del TiO₂ Degussa P-25 con Cu provocó el decrecimiento de la actividad fotocatalítica. Se evidenció que la técnica utilizada para la preparación de fotocatalizadores con base en TiO₂, juega un papel decisivo en la actividad fotocatalítica, al influir en la cristalinidad y las propiedades estructurales. Así pues, los factores que resultaron más determinantes en el desempeño fotocatalítico de los catalizadores de TiO₂ modificados con Cu, son la sinergia entre el método de síntesis y la relación Cu/TiO₂, seguido por las propiedades texturales y estructurales.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química.
Directora: Sonia Azucena Giraldo Duarte.

ABSTRACT

TITLE: AN EVALUATION OF THE PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF TiO₂ MODIFIED WITH Cu.*

AUTHORS: Wendy Mabel Mancipe Garzón, Sandra Milena Suárez Rojas.**

KEY WORDS: photocatalysis, Cu-TiO₂, Water, Orange II, *E. coli*.

DESCRIPTION:

Photocatalytic processes stand as a promising choice for the removal of organic pollutants from water. In this work, the synthesis of Cu modified TiO₂ photocatalysts was made. Cu concentration was varied in the following order: 0.06, 0.2, 2, and 8 mol %. Catalysts were prepared by the sol-gel, hydrothermal, and the incipient impregnation method. The photocatalytic activity of all preparations was evaluated in the degradation of the Orange II azo-dye. In addition, photocatalysts synthesised by the hydrothermal method were evaluated in the disinfection of water contaminated with *E. coli*. Samples of the catalysts analysed by X ray diffraction did not show peaks associated with Cu. The latter was interpreted as Cu being highly dispersed on the materials. Results from N₂ adsorption-desorption isotherms revealed that all of the prepared materials were mesoporous. Furthermore, the BET specific surface area was found to be proportional to the Cu concentration of the catalysts prepared by the sol-gel and hydrothermal methods. On the other hand, results corresponding to Cu impregnated on a commercial TiO₂ showed a negative effect of Cu on the photocatalytic activity. Therefore proving the crucial role of the preparation technique on the photocatalytic activity of this kind of materials. In conclusion, the work established how the photocatalytic activity depends on the synthesis method, the loading of Cu on the material and on the texture and crystallinity.

* Work Degree

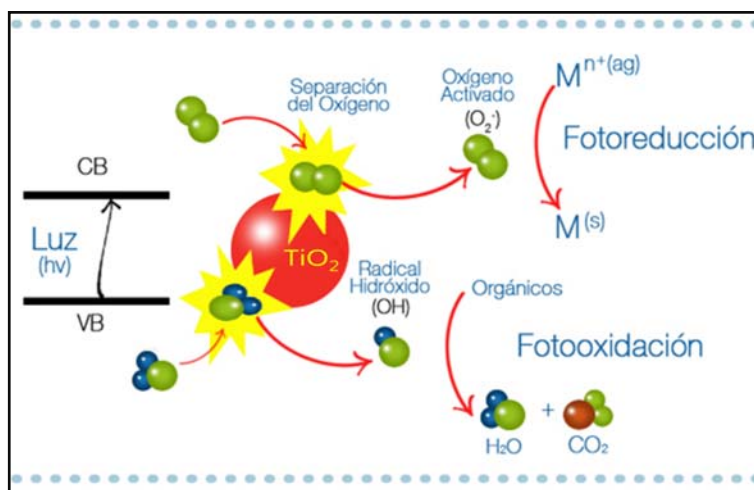
** Physicochemical Faculty of Engineering. Chemical Engineering School.
Director: Sonia Azucena. Giraldo Duarte

INTRODUCCIÓN

En los últimos años se han estudiado diferentes alternativas que contribuyan a la remoción de contaminantes de tipo orgánico e inorgánico presentes en el agua; entre estas alternativas se destaca el proceso de fotocatalisis que aprovecha la radiación solar como principal fuente de energía, a escala laboratorio es posible simular procesos fotocatalíticos usando fuentes artificiales como lámparas de mercurio o xenón [1].

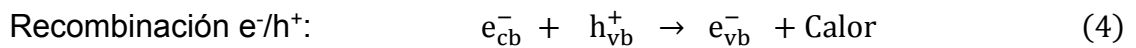
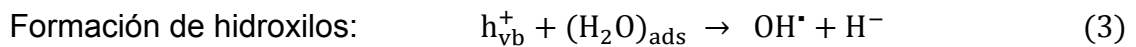
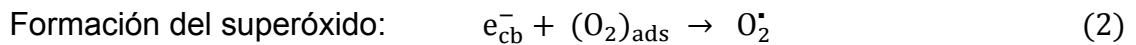
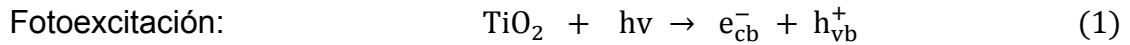
Una de las vías para llevar a cabo el proceso fotocatalítico es la fotocatalisis heterogénea, que hace referencia a la absorción de energía radiante por parte de un sólido semiconductor como el TiO_2 , en presencia de agua y oxígeno, dando lugar a la formación de un par electrón-hueco (e^-/h^+), que provoca la reducción del O_2 y la oxidación del H_2O generando así las especies reactivas, radicales superóxido (O_2^\bullet) e hidroxilo (OH^\bullet) como se muestra en la Figura 1.

Figura 1. Intercambio de cargas fotogeneradas del TiO_2 .



Fuente: IHARA *et al.* [2] Modificada por las Autoras.

Las especies OH^\bullet resultan ser protagonistas en el proceso de fotodegradación de contaminantes orgánicos [3]. Ante la presencia de microorganismos, estas especies oxidantes atacan la membrana celular, ARN, ADN, proteínas y lípidos ocasionando la muerte de los microorganismos [4]. Las reacciones que ocurren durante el proceso fotocatalítico se presentan en las Ecs.1-4.



El TiO_2 presenta tres tipos de estructuras cristalinas la broquita, la anatasa y el rutilo; este compuesto se encuentra disponible comercialmente, una de las marcas más comunes es el Degussa P-25, que presenta aproximadamente un 80% de fase anatasa y 20% de rutilo. Esta combinación de fases ha demostrado con resultados experimentales, que posee una alta fotoactividad [5].

Sin embargo, tomando en cuenta que la banda prohibida del TiO_2 es 3.2 eV, condición que solamente le permite aprovechar la energía proporcionada por las longitudes de onda comprendidas entre 300-400nm, zona del espectro electromagnético correspondiente a la radiación ultravioleta A que representa entre 4 y 6% de la radiación emitida por el sol. Así como el hecho de que los electrones, que han dado el salto de la banda de valencia a la de conducción, permanecen excitados determinado tiempo y entonces regresan a ocupar su respectiva posición en la banda de valencia, liberando energía en forma de calor y desapareciendo el hueco que ayudaba a la formación de agentes oxidantes, fenómeno conocido como recombinación electrónica (Ec. 4). Así pues, la eficiencia del proceso fotocatalítico se ve comprometida por estas condiciones limitantes, el valor de banda prohibida y el corto tiempo de recombinación.

Ante este escenario, se han venido planteando diversas alternativas, muchos trabajos se han encaminado en la búsqueda de elementos que al combinarse con el TiO_2 contribuyan a la superación de estas barreras, los metales de transición como el Cu, Ag, Zn y Mn, cuya principal característica es poseer una banda prohibida menor a la del TiO_2 , se han destacado como colaboradores para alcanzar este objetivo [6,7].

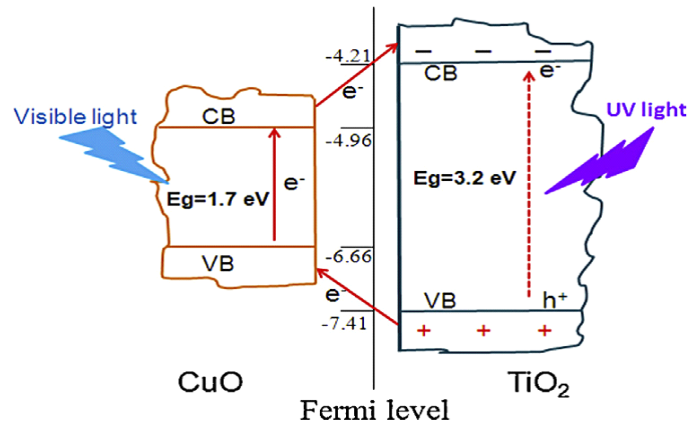
El uso del Cu, en comparación con otros metales, presenta atractivas ventajas por ser relativamente abundante y de bajo costo, aspecto que favorece el desarrollo de los procesos fotocatalíticos, además posee una fuerte actividad antibacterial contra un amplio rango de bacterias como *Salmonella entérica*, *Campylobacter jejuni*, *Escherichia Coli*, *Listeria monocytogenes* y *Staphylococcus aureus* [8,9,10]. Esta última propiedad puede contribuir al proceso de fotodesinfección que busca la eliminación de microorganismos que comprometan la potabilidad del agua y su calidad al integrarse a los ecosistemas.

Varios de los métodos de síntesis de catalizadores incluyen un proceso de calcinación en presencia de oxígeno y en los fotocatalizadores de TiO_2 modificados con Cu, este tratamiento contribuye a la formación de óxidos de cobre como CuO y Cu_2O con banda prohibida de 1.7 y 2.1 eV respectivamente, valores menores que 3.2 eV correspondiente al TiO_2 . Estas características del Cu lo postulan como un excelente elemento para actuar como trampa de electrones y ayudar a reducir la banda prohibida requerida para la activación del fotocatalizador.

La presencia del CuO crea un nuevo nivel de energía intermedio entre la banda de valencia y conducción del TiO_2 [11] facilitando la transferencia indirecta de electrones con menor energía que aquella requerida para la transferencia directa en el TiO_2 .

En la Figura 2 se muestra cada uno de los pasos que puede realizar un electrón para transferirse desde la banda de valencia a la banda de conducción del TiO_2 a través de las bandas de valencia y conducción del CuO .

Figura 2. Esquema del mecanismo de separación del par e^-/h^+ en el sistema CuO-TiO_2 .



Fuente: PHAM *et al.* [4].

La transferencia del electrón se realiza en tres pasos, primero se transfiere desde la banda de valencia del TiO_2 a la banda de valencia del CuO , luego desde esta última banda, continúa la transferencia a la banda de conducción del CuO y finalmente se transfiere desde este punto a la banda de conducción del TiO_2 . Para realizar cada paso se requiere la energía de 0.75, 1.7 y 0.75 eV respectivamente, esta energía puede obtenerse con la absorción de luz visible, aspecto que indiscutiblemente favorece la actividad fotocatalítica, igualmente se disminuye la tasa de recombinación en el TiO_2 puesto que los electrones foto-generados estarán transitando entre las banda de conducción a la de valencia del CuO [4].

Se han estudiado los efectos de la presencia de Cu como dopante del TiO_2 , en la producción de hidrógeno [12,13,14]; y se han obtenido resultados de eficiencia notablemente superiores comparados con el TiO_2 , estos conducen a concluir que

el método de síntesis afecta la definición del estado químico del Cu y su distribución tanto al interior como en la superficie del fotocatalizador, aspectos decisivos en la actividad fotocatalítica. En los trabajos relacionados con la degradación de colorantes se destaca la importancia de cuidar los cambios en el valor de pH del sistema de reacción puesto que puede favorecerse la adsorción de moléculas de colorantes en la superficie del fotocatalizador, limitándose la actividad fotocatalítica [15], en lo que respecta al Cu, la variación de la relación Cu/TiO₂ posee más influencia en la eficiencia del proceso de foto-degradación que las propiedades texturales, aunque la distribución de diámetro de poro óptima para los fotocatalizadores de TiO₂ modificados con Cu, se estima entre 7-9nm [16]. En cuanto a los tratamientos de desinfección fotocatalítica se resalta la existencia de sinergia entre el carácter antibacterial del Cu y la capacidad de desinfección del TiO₂ que afecta drásticamente la tasa de supervivencia de *Escherichia coli* (*E.coli*) [17].

Las modificaciones del TiO₂ con Cu pueden realizarse con enfoques diferentes, como es el caso de Yang *et al.* [18] quienes, estudiando los fotocatalizadores CuO-TiO₂ (*in situ*) y CuO/TiO₂(soportado), descubrieron que la manera en que se combinan el CuO y el TiO₂, influye en la estructura y las propiedades catalíticas. En relación al rendimiento, la muestra CuO-TiO₂ alcanzó el mejor desempeño en la fotodegradación de azul de metileno. Otros trabajos proponen la realización de modificaciones con más de un dopante, por ejemplo, en investigaciones relacionadas con la fotodegradación de Or-II, Helaili *et al.* [19] experimentaron con los acoples CuO₂/TiO₂, Cu/CuO/TiO₂ y Cu/CuO₂/CuO/TiO₂, este último fue el fotocatalizador más eficiente. Así como Mohammad *et al.* [6] artífices de la impregnación bimetálica del TiO₂ con Ag y Cu, destacaron por su desempeño al fotocatalizador co-impregnado con 1%mol de Ag y 0.03%mol de Cu.

En relación a la concentración de Cu recomendada para alcanzar un desempeño máximo en el proceso fotocatalítico, se han reportado variedad de datos,

dependiendo del método de preparación y las características del proceso de evaluación. Para fotocatalizadores CuO/TiO₂ sintetizados por el método de impregnación incipiente, se encontró que la fotoactividad aumenta con la cantidad de Cu hasta su punto máximo con 20%p Cu en la oxidación de fenol [20], para este mismo tipo de fotocatalizadores (CuO/TiO₂), pero preparados por el método de impregnación completa o húmeda, el contenido óptimo, en la generación de hidrógeno, fue 9.1%mol de Cu [12]. Por otra parte, empleando la técnica sol-gel, Wong *et al.* [21] determinaron que las bajas concentraciones de Cu no mejoran la fotodegradación del azo-colorante Orange II (Or-II); en contraste con un trabajo posterior realizado por Xin *et al.* [22] en el que se afirma que la máxima fotodegradación del azo-colorante rodamina B, se logra con 0.06%mol de Cu, luego de haber probado con concentraciones de Cu entre 0.02 y 3%mol [22].

Todas las investigaciones, realizadas hasta el momento, están encaminadas en encontrar el catalizador más activo para una aplicación específica, desestimando el potencial de estas preparaciones en otro tipo de aplicaciones. Este trabajo pretende analizar el desempeño fotocatalítico en un sistema básico y de acuerdo a los resultados obtenidos, realizar un segundo proceso de evaluación, de características diferentes, que permitan detectar comportamientos concluyentes respecto al potencial de catalizadores de TiO₂ modificados con Cu.

El desarrollo de este trabajo está enfocado en la síntesis de TiO₂ modificado con Cu (Cu(x)-TiO₂ con x=0.06, 0.2, 2, 8 %mol) y su desempeño fotocatalítico en la degradación del colorante azoico Or-II y la desinfección de agua contaminada con *E. coli*. La síntesis se realizó por los métodos sol-gel, hidrotérmico e impregnación incipiente. Los estudios de difracción de rayos X (DRX) no mostraron señales asociadas al Cu, situación que puede ser interpretada como indicador de alta dispersión de Cu [20,22,23] y el de adsorción-desorción de N₂ permite apreciar una proporcionalidad directa entre el área superficial específica y la concentración de Cu para las muestras sol-gel e hidrotermal. Todos los fotocatalizadores

sintetizados fueron mesoporosos. La impregnación del TiO₂ Degussa P-25 con Cu provocó el decrecimiento de la actividad fotocatalítica. La constante cinética de desinfección (k), del fotocatalizador preparado por el método hidrotérmico con 2% de Cu, fue 2.5 veces mayor a la alcanzada por el TiO₂ Degussa P-25.

1. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta sección se describen los materiales, las técnicas de preparación y los procedimientos de evaluación aplicados a fotocatalizadores de TiO₂ dopados con diferentes contenidos de Cu, sintetizados mediante los métodos sol-gel, hidrotérmico e impregnación incipiente.

1.1 SÍNTESIS DE FOTOCATALIZADORES

Método sol-gel

Se realizaron dos variantes del método de síntesis sol-gel (SG). La primera, método sol-gel A (SGA), descrito por Xu *et al.* [13]. El TiO₂ fue sintetizado con los reactivos Ti(O-But)₄ (Alfa Aesar): C₂H₅OH (Merck): H₂O: HNO₃ (Merck) con relación molar de 1: 20: 6: 0.8. Como precursor de titanio se utilizó butóxido de titanio 99%, se disolvieron 17 ml de este en 38 ml etanol, bajo agitación magnética a 100 rpm durante 10 min, luego se adicionó gota a gota 3.8 ml de ácido nítrico 65%, y se agitó por 30 min. Simultáneamente se preparó una mezcla con 20 ml de etanol junto con las cantidades respectivas de H₂O y nitrato de cobre hemipentahidratado (CuNO₃·2.5H₂O; J.T Baker), precursor de Cu, considerando su contenido de agua y las concentraciones molares de 2 y 8% de Cu que deben tener los catalizadores. Las dos soluciones se mezclaron bajo agitación vigorosa. La solución final permaneció en reposo por siete días a condiciones ambiente, el gel obtenido al término de este periodo experimentó un proceso de secado estático a 105°C por 12 h y de calcinación durante 4 h a 450°C [24].

La segunda variante, método sol-gel B (SGB), descrito por Xin *et al.* [22]. Se utilizaron los reactivos Ti(O-Bu)₄:C₂H₅OH con relación molar de 1:7. Se mezclaron 17 ml de etanol con 19 ml de Ti(O-But)₄ bajo agitación magnética a 300 rpm. Simultáneamente se preparó una solución con 5.7 ml de etanol puro y las

cantidades correspondientes de $\text{CuNO}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ para obtener catalizadores con concentraciones molares de 0.06 y 0.2% de Cu. Esta última solución se agregó lentamente a la solución etanol-butóxido y se mantuvo a 300 rpm en agitación hasta la formación del gel, 24 y 7 h respectivamente. El proceso de secado y calcinación fue igual al realizado a las muestras preparadas por el método SGA. Adicionalmente, se preparó un catalizador de referencia sin Cu por cada uno de los métodos, SGA y SGB. Las muestras sin Cu se identifican como [SGA-TiO₂] y [SGB-TiO₂], aquellas que contienen Cu se identifican como [SGA-x] y [SGB-x] donde x es el porcentaje molar de Cu.

Método hidrotérmico

El método hidrotérmico (HT) se realizó con base en el procedimiento que describe Castro *et al.* [25]. Se emplearon los reactivos $\text{Ti}(\text{O-But})_4$: $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$: H_2O : HNO_3 con relación molar 1: 22: 10: 0.6 respectivamente. Se mezclaron 38 ml de isopropanol (Isop-OH, Merck) con 7.6 ml de $\text{Ti}(\text{O-But})_4$ bajo agitación magnética a 440 rpm, se agregó gota a gota el HNO_3 , para ajustar el valor de pH entre 1.4 y 1.5.

Simultáneamente se preparó una solución con 4 ml de H_2O destilada y la cantidad de $\text{CuNO}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ respectiva para obtener catalizadores con concentraciones molares de 0.2, 2 y 8% molar de Cu, se agitó en un vórtex (V1 plus, marca BOECO) hasta que los gránulos de Cu se disolvieron por completo. Esta última solución se agregó gota a gota a la solución formada por isopropanol, $\text{Ti}(\text{O-But})_4$ y HNO_3 , inmediatamente se obtuvo un gel que se introdujo en un autoclave por 3 h con vapor de agua a 120 °C y 1,985 KPa, finalmente se secó por 12 h a 60°C en estufa [25]. Las preparaciones de TiO₂ realizadas por este método se identifican como [HT-TiO₂], las modificadas con Cu como [HT-x] donde x es el porcentaje molar de Cu.

Método por impregnación incipiente

Se preparó una solución acuosa con la cantidad de $\text{CuNO}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ respectiva para obtener catalizadores con concentraciones molares de 0.06 y 2% de Cu. La cantidad de H_2O para preparar esta solución se determinó según la relación molar $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O} = 0.24$, esta relación se calculó teniendo en cuenta el volumen de poro del TiO_2 Degussa P-25 y la cantidad a impregnar del mismo, con un 50% de exceso de agua. La solución acuosa de la sal de Cu se agregó gota a gota al TiO_2 hasta obtener una mezcla homogénea. Se dejó evaporar a temperatura ambiente por 12 h y posteriormente se calcinó a 500°C por 4 h. Todos los fotocatalizadores sintetizados se maceraron con un mortero de ágata y se tamizaron hasta un diámetro de partícula inferior a $25 \mu\text{m}$. El Degussa P-25 se identifica como P25 y las preparaciones impregnadas con Cu aparecen como $\text{Cu}(x)/\text{TiO}_2$ donde x es el porcentaje molar de Cu.

1.2 CARACTERIZACIÓN DE FOTOCATALIZADORES

Difracción de rayos X (DRX)

Las fases cristalinas de los fotocatalizadores sintetizados, se determinaron examinando las muestras en un difractómetro de polvo BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría Da Vinci. El rango de medición fue de 3.5° a 70° , con radiación $\text{CuK}\alpha 1$ (1.54 \AA) a 40 (kV) y 30(mA) con filtro de Ni. Los difractogramas obtenidos se compararon con la base de datos de ICDD y con ayuda del Software Search Match.

Adsorción y desorción de nitrógeno

Este análisis se realizó a todos los catalizadores, se usó el equipo NOVA 1200 de Quantachrome. En primer lugar la muestra de fotocatalizador se sometió a un proceso de desgasificación durante 12 h a 373 K, acto seguido se midieron las

isotermas de adsorción–desorción de N₂ a 77 K para analizar las propiedades texturales de los fotocatalizadores. El cálculo del área superficial específica se realizó por el método BET (Brunauer-Emmett-Teller), el volumen y radio promedio de poro por el método de Barret, Joyner y Halenda (BHJ).

1.3 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

La actividad de todos los fotocatalizadores se evaluó mediante la degradación del colorante azoico Or-II. Adicionalmente, los fotocatalizadores preparados por el método hidrotérmico fueron evaluados en la inactivación de *E. coli*. Todos los experimentos de fotoactividad se realizaron en medio acuoso.

Degradación fotocatalítica de Or-II

Se utilizaron dos fuentes diferentes de radiación para la degradación fotocatalítica de Orange II, una de ellas procedente de una lámpara de Xenón, cuya radiación emitida está entre 300 – 800 nm con 7% correspondiente a irradiación UV- (300-400 nm), instalada en una cámara de simulación solar Suntest (CPS + ATLAS) con potencia de irradiación ajustada a 400 W/m². Otra fuente utilizada fue la luz solar, cuya medición se realizó con un radiómetro ACADUS 85-PLS (ECOSYSTEM S.A., España) que detecta la radiación UVA (longitud de onda entre 300 - 400 nm) y permite visualizar datos de energía incidente (W/m²) y energía incidente acumulada (W*h/m²). En ambos casos, el tiempo de exposición del sistema de reacción se extendió hasta alcanzar la dosis de radiación de 200 kJ/m². La evaluación se realizó en reactores de borosilicato (50 ml), con una solución acuosa de 20 ppm de Or-II y una concentración de fotocatalizador de 0,25 g/L a una temperatura de 35 °C, bajo agitación magnética constante (400 rpm). Inicialmente, todo el sistema de reacción permaneció entre 30 - 60 min en la oscuridad (periodo de homogenización del sistema, prueba de adsorción de Or-II), al finalizar se inició la toma de muestras (2 ml) de cada reactor, con intervalos de

20 min. Posteriormente, para evitar distorsión en las lecturas de absorbancia, se retiraron las partículas de catalizador suspendidas en las muestras usando un filtro de 0.45 μm . El seguimiento de la degradación del Or-II se realizó por espectrofotometría de UV-Vis, utilizando un espectrofotómetro HP 8453 a una longitud de onda de 486 nm [3]. La concentración de Or-II de las muestras se calculó con la curva de calibración que se muestra en el anexo A.

Los datos experimentales de concentración de colorante vs tiempo se ajustaron al modelo cinético de pseudo-primer orden de Langmuir-Hinshelwood (Ec. 5) [6].

$$\text{Ln} \frac{[Or - II]_0}{[Or - II]} = k * t \quad (5)$$

Donde: $[Or - II]_0$ es la concentración inicial de Or-II, $[Or - II]$ es la concentración variable en el tiempo de Or-II, k es la constante cinética de foto-reacción (min^{-1}) y t es el tiempo de exposición a la radiación (min). El valor de la concentración de Or-II al término del tiempo de oscuridad, es aquel a partir del cual empieza el proceso fotocatalítico ($[Or - II]_0$) para cada uno de los sistemas de reacción.

Inactivación fotocatalítica de *E. coli*

- **Cultivo de *Escherichia Coli***

El microorganismo modelo fue la bacteria *E. coli* ATCC 11229, se utilizó el medio nutritivo Luria Bertani (LB: triptona al 1%p/v (Oxoid), extracto de levadura al 0.5% p/v (Oxoid), NaCl al 1%p/v (Carlo Erba)) en solución acuosa. Se realizó la inoculación con *E. coli* ATCC 11229, conservada en una perla de CRYOBANK™, en 10 ml de medio LB; inmediatamente se dio inicio al periodo de incubación (23h) bajo condiciones aeróbicas, temperatura de 36 ± 2 °C y agitación magnética constante (100 rpm); transcurridas las primeras 8h se reforzó el cultivo con 30 ml del medio LB fresco y se mantuvo a la mismas condiciones por las 15 h restantes, hasta alcanzar la fase estacionaria de crecimiento de la bacteria. Se tomó una

muestra de 6.5 ml de cultivo con bacterias y se centrifugó a 3000 rpm durante 15 min, el pellet de biomasa recuperado junto con 6.5 ml de solución salina (0.85% p/v), se agitó en vórtex y se centrifugó. Este paso se repitió por tres veces, en la última repetición se omitió la centrifugación, se tomó 1 ml de la suspensión final y se agregó al sistema de reacción.

- **Reacción de inactivación fotocatalítica de *E. coli***

La reacción se llevó a cabo en un reactor de borosilicato de 50ml, con una suspensión acuosa de 10^7 UFC/ml de *E. coli* y 0.25 g/L del catalizador correspondiente. El sistema de reacción se colocó en oscuridad, bajo agitación magnética (400 rpm) por 10 min, a continuación se dio inicio a la reacción al interior de una cámara de simulación solar *Suntest* (CPS + ATLAS) a una potencia de radiación de 400 W/m^2 durante 2 h (Dosis 200 kJ/m^2). Se tomaron muestras de 1ml cada 20 min, con cada una se realizaron diluciones seriadas en solución salina, se sembraron en cajas Petri (técnica de micro-gota) con medio estéril de Agar Recuento (AR, Merck). La siembra se incubó por 18 h a 36 ± 2 °C y se realizó el conteo estándar en placa.

El cálculo de las constantes cinéticas de fotodesinfección se realizó empleando la ecuación (6) que corresponde al modelo cinético propuesto por Chick-Watson [26]:

$$\log \frac{N}{N_0} = -k * t \quad (6)$$

Dónde: N es el número de bacterias sobrevivientes a la irradiación en función del tiempo de reacción, N_0 la cantidad inicial de bacterias, k la constante de velocidad de reacción y t el tiempo de irradiación.

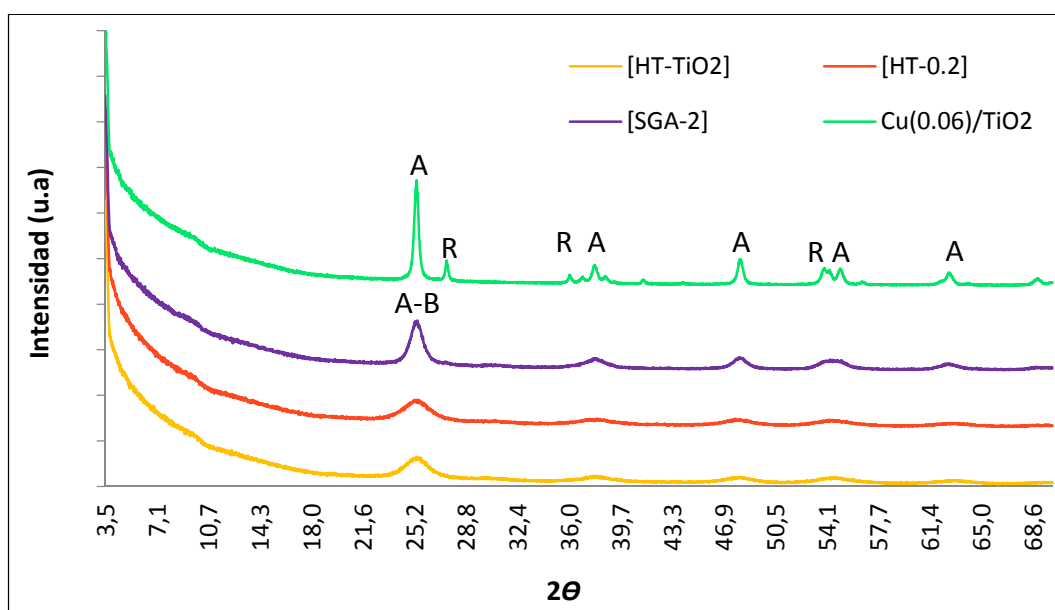
2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.1 CARACTERIZACIÓN

Análisis DRX

En la Figura 3 se muestran los difractogramas de los fotocatalizadores, preparados por cada uno de los métodos de síntesis, con algunas características atípicas en cuanto a propiedades texturales o desempeño.

Figura 3. Difractograma de rayos X de diferentes muestras. A: Anatasa; B: Broquita; R: Rutilo.



En el catalizador Cu(0.06)/TiO₂ se observan las fases anatasa ($2\theta = 25.2^\circ$) y rutilo ($2\theta = 27.4^\circ$), propias del Degussa P-25 (ver anexo B); pues la presencia de Cu no ocasionó cambios estructurales en el TiO₂. Kim e Ihm [20] encontraron, en muestras sintetizadas por este método y con baja concentración de Cu, que el

estado químico de la especie de Cu corresponde a Cu^{2+} ; se espera que esta sea la forma en que se encuentre el Cu en este catalizador.

Generalmente las preparaciones obtenidas por el método SG son amorfas y requieren de un tratamiento térmico para inducir la cristalización; sin embargo este tipo de tratamientos favorece la aglomeración y crecimiento de grano [27]. Debido a esto el fotocatalizador [SGA-2] muestra baja cristalinidad, sólo se destacó la fase anatasa-broquita ($2\theta=25.34^\circ$, 25.68°) [25]. Por la intensidad del pico y considerando que la temperatura de calcinación ($450-500^\circ\text{C}$) induce un ligero decrecimiento de broquita [28]; es posible que exista mayor proporción de anatasa. Por otra parte, a pesar de que el procedimiento HT no incluye calcinación, también se formó la fase anatasa-broquita en las muestras [HT-TiO₂] y [HT-0.2], en esta ocasión gracias a la presencia de agua en el tratamiento hidrotérmico. Estas moléculas de agua tienen la capacidad para inducir cambios estructurales de manera más eficiente, con menor energía, en comparación con otros métodos [29].

Los óxidos CuO y Cu₂O con picos 2θ iguales a 35.5° , 38.7° y 36.4° , 42.3° respectivamente [13], no aparecen en la Figura 3, indicando que el Cu se encuentra muy disperso en la superficie y/o su concentración es muy baja, indetectable [20,22,23].

Análisis de la adsorción y desorción de nitrógeno

En la Tabla 1 se muestran los resultados de área superficial, volumen y diámetro promedio de poro de todos los catalizadores sintetizados.

Todos los catalizadores de la Tabla 1 pueden considerarse mesoporosos según la clasificación de materiales porosos propuesta por la IUPAC, que denomina como mesoporosos a los materiales con diámetro promedio de poro entre 20-500 Å.

Tabla 1. Propiedades texturales de fotocatalizadores.

Fotocatalizador	Área [m ² /g]	Vol. Poro*(10 ²) [cm ³ /g]	Diámetro (D) [Å]
[SGA-TiO ₂]	65	5.8	72
[SGA-2]	98	11.5	47
[SGA-8]	153	3.4	18
[SGB-TiO ₂]	4	0.9	98
[SGB-0.06]	27	4.1	60
[SGB-0.2]	29	2.3	32
[HT-TiO ₂]	162	10	25
[HT-0.2]	168	10.1	24
[HT-2]	170	11.6	27
P25	56	12.7	91
Cu(0.06)/TiO ₂	47	22.8	193
Cu(2)/TiO ₂	43	11.6	108

Las isothermas de cada uno de los catalizadores (ver anexo B), se caracterizan por poseer ciclos de histéresis tipo H2 y H3 [30], resultan del proceso de adsorción-desorción en sólidos con placas paralelas de agregados, orientadas horizontal o verticalmente, que crean poros en forma de rendijas [31].

Los catalizadores sintetizados por el método SGB tienen los valores más bajos de área superficial entre todas las preparaciones. Al comparar estos resultados con los obtenidos para los catalizadores preparados por SGA, de 5 a 16 veces mayores, resultó evidente que la formación de pequeñas áreas fue ocasionada por la ausencia de ácido nítrico [32] y agua en SGB; así pues, se verificó la influencia de estos dos componentes en la formación de geles con la viscosidad adecuada para originar estructuras porosas [33].

Las muestras con mayor área fueron sintetizadas por el método HT (162-170m²/g). Estos fotocatalizadores y aquellos preparados por los métodos SGA y SGB presentaron valores de área superficial que aumentaron al introducir Cu en su estructura. Esta tendencia también fue reportada en los trabajos de Xu y Liu *et al.* [12,34] donde obtuvieron altos valores de área superficial para preparaciones

realizadas por método sol-gel e hidrotérmico. Caso contrario a la tendencia de los resultados del método de impregnación incipiente, posiblemente a raíz de que este no es un método *in situ*; puesto que previamente a la incorporación de Cu, la estructura del TiO₂ ya está conformada. El Cu que se impregna sobre la superficie ocasiona obstrucción de los poros y disminución del área superficial específica, como se observa en la Tabla 1.

La cantidad de Cu en el catalizador Cu(0.06)/TiO₂ posiblemente cubrió, con una fina capa homogénea, la mayor parte de la superficie del P25 reduciendo drásticamente su valor de área superficial. El cambio en el tamaño de poro pudo resultar de algún tipo de interacción, entre el Cu y el soporte, que modificó las características de poro. Por otra parte en el Cu(2)/TiO₂, la mayoría del Cu pudo haber cubierto el área superficial original del TiO₂ formando conglomerados densos y en menor proporción intervino en la estructura; de tal forma que este catalizador se estructuró con un tipo de poro, con volumen y diámetro similares al TiO₂, pero con porosidad menor. Considerando estas dos modalidades de incorporación del Cu, se puede concluir que bajas concentraciones de Cu provocan cambios drásticos en las propiedades texturales; valores mayores inducen la formación de conglomerados. Este planteamiento concuerda con Kim e Ihm [20] quienes reportaron que en pequeñas cantidades (1 y 5 p%), el Cu se presenta en forma de conglomerados o iones aislados altamente dispersos con capacidad de interacción fuerte con el TiO₂, estos conglomerados aumentan de tamaño en proporción al porcentaje de Cu. Además concluyen que la causa principal de la disminución de área superficial con la adición de Cu, se debe al bloqueo de los poros.

Existe una proporcionalidad directa entre la variación del Cu y los valores de área superficial para los métodos *in situ* (SGA, SGB y HT); En los catalizadores impregnados esta relación es opuesta.

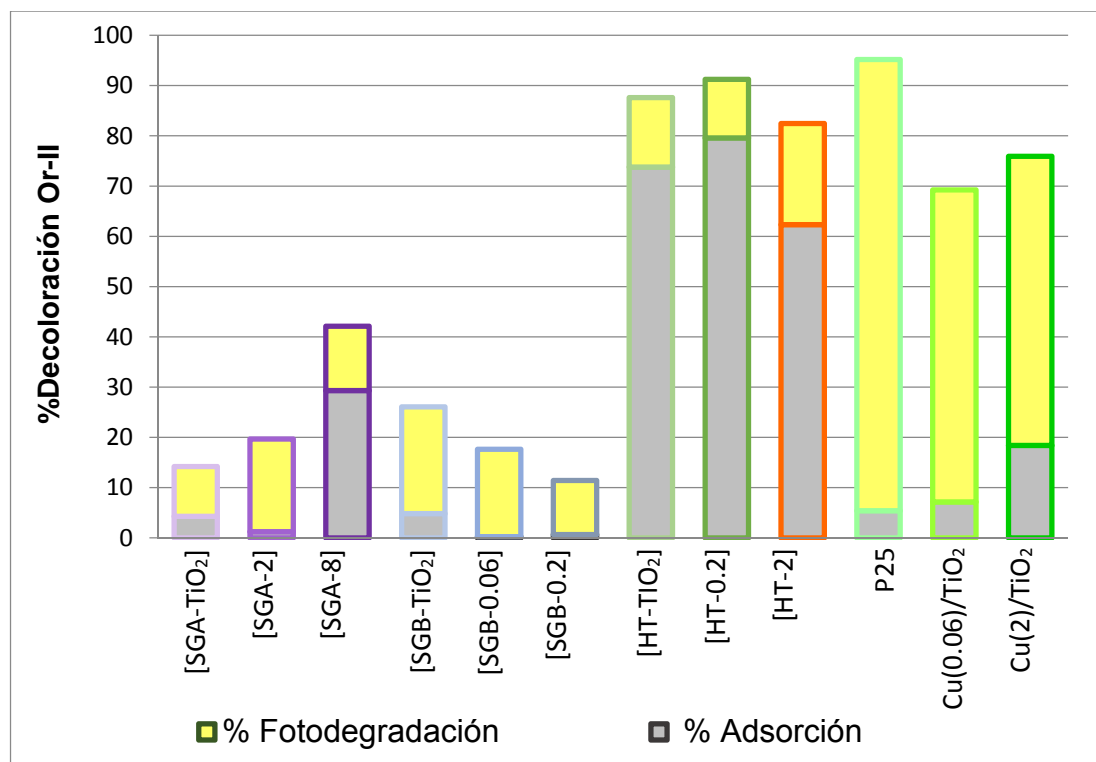
2.2 FOTODEGRADACIÓN DE ORANGE II

En esta sección se presentan los valores de las constantes de fotodegradación para cada uno de los catalizadores, registradas en la Tabla 2. Estos datos ofrecen información complementaria a la Figura 4, en la que aparece un diagrama de barras que muestra en valores porcentuales los cambios de concentración de colorante asociados a la decoloración, ocurrida por la adsorción y la fotodegradación, ambos aspectos involucrados en la cinética de las reacciones de degradación [15]. En el anexo D aparecen las gráficas de variación en la concentración del colorante durante el periodo de oscuridad y bajo irradiación.

Tabla 2. Indicadores cinéticos de fotodegradación.

Fotocatalizador	Constante fotodegradación Or-II $k * 10^3 [\text{min}^{-1}]$
[SGA-TiO ₂]	0.3
[SGA-2]	0.8
[SGA-8]	3.0
[SGB-TiO ₂]	2.4
[SGB-0.06]	1.0
[SGB-0.2]	0.2
[HT-TiO ₂]	19.2
[HT-0.2]	9.4
[HT-2]	3.5
P25	26.6
Cu(0.06)/TiO ₂	10.7
Cu(2)/TiO ₂	14.9

Figura 4. Tasas de decoloración de soluciones de Or-II para todos los fotocatalizadores.



En la Figura 4 se puede apreciar que el método de preparación es un factor decisivo en la decoloración, dados los importantes cambios en las variaciones de las tasas de decoloración de un método a otro. Las preparaciones realizadas por el método SG fueron las menos eficientes en la decoloración, seguidas por las muestras del método HT. Sin embargo, el [SGA-TiO₂] con 21% de fotodegradación, presentó el mejor desempeño fotocatalítico del grupo de preparaciones SG y HT.

El primer lugar en decoloración y eficiencia fotocatalítica fue para el P25, seguido por las muestras impregnadas con 0.06 y 2%mol de Cu, respectivamente.

Los HT presentaron altos porcentajes de decoloración (82-92%) principalmente debido a la adsorción. De todos los catalizadores sintetizados, el [HT-0.2] adsorbió un 80% y alcanzó el más alto porcentaje de decoloración (92%).

Entre los HT, con el mayor porcentaje de fotodegradación (20%) y la menor adsorción (62%), el mejor desempeño lo alcanzó el [HT-2].

Se sabe que en el proceso de adsorción intervienen las propiedades texturales del fotocatalizador y el pH del sistema de reacción. Pues al realizar la suspensión del fotocatalizador en un determinado sistema de reacción pueden provocarse cambios en el pH, que a su vez influye en la adsorción de colorante y este proceso puede obstruir la acción fotocatalítica [35]. A pH 6.5 la carga en la superficie del TiO₂ es cero, a pH menor la carga es positiva y se crean fuerzas de atracción con los oxígenos de la molécula de Or-II, favoreciendo el proceso de adsorción [34]. Ahora bien, los sistemas de reacción de los fotocatalizadores HT fueron los únicos con pH < 6, esto sumado a sus altas áreas (162-170 m²/g) condujo a la adsorción de grandes cantidades de colorante en el periodo de oscuridad.

Hachem *et al.* [15] postularon que es posible que la adsorción y la foto-reacción ocurran sobre los mismos sitios en la superficie del catalizador, pues notaron que la adsorción afectó la cinética de las reacciones de degradación. De acuerdo con lo anterior, la adsorción de las moléculas del colorante posiblemente esté bloqueando los sitios de fotodegradación en la superficie [35], evitando la adsorción de moléculas de agua, limitando la generación de especies oxidantes. De ser así se confirmaría que la reacción de fotodegradación ocurre en la superficie y no en la solución, cercana a la superficie [36]. Este fenómeno de adsorción estaría ocasionando la inhibición del catalizador y la reducción de la actividad fotocatalítica, como se observó en el caso del [HT-0.2], que adsorbió la más alta cantidad de colorante y mostró la más baja tasa de fotodegradación entre los catalizadores del grupo HT.

Al comparar la fotodegradación para el [SGA-TiO₂] y el [SGA-2] resulta evidente que el efecto del Cu fue positivo. Sin embargo con el 8% de Cu hay un decrecimiento en este aspecto, quizá como consecuencia del excesivo contenido de Cu y la adsorción de colorante (29%).

Autores como Pham y Lee [4] señalan que el Cu puede sustituir al Ti⁴⁺ en la matriz del TiO₂, ocasionando el aumento de vacancias de oxígeno, lo que provoca la reducción del Ti⁴⁺ a Ti³⁺; a su vez el Ti³⁺ promueve la separación de electrones del TiO₂, mejorando la fotoactividad. Sin embargo este efecto benéfico está limitado por la cantidad de Cu, pues si su contenido es superior a 2 %mol [22], se origina una cantidad excesiva de vacancias de oxígeno que provocan la recombinación de electrones foto-inducidos y adicionalmente puede ocasionar la disminución de la fracción de la fase anatasa del TiO₂ [3,26], siendo esta la fase que más favorece el proceso fotoactivo. Tomando en consideración estas posiciones, la causa principal del decrecimiento de desempeño del [SGA-8] pudo ser el alto contenido de Cu. Aunque los autores Xu y Sun [12] han planteado un 8%mol de Cu como la cantidad óptima para promover la generación de agentes oxidantes (OH•) en fase acuosa, lo cual hacía más eficiente la producción de H₂ a partir de agua. Esta diferencia en cuanto al efecto de la cantidad Cu, puede estar asociada a las características del sistema de reacción usado en cada caso.

En relación al método SGB, el trabajo en que se basó la síntesis de estos fotocatalizadores, realizado por Xin *et al.* [22], se evaluaron muestras Cu(x)-TiO₂ (0 < x < 3%mol Cu) en la degradación del colorante azoico Rodamina y se concluyó que en el rango de 0-0.06%mol la fotodegradación aumenta hasta su punto máximo en 0.06 %mol de Cu. En este último rango, la tendencia de los resultados registrados en este trabajo es opuesta. Pues la integración del Cu como dopante al TiO₂ disminuyó la fotoactividad y las tasas de decoloración.

En las preparaciones realizadas por el método HT, la concentración de Cu de 0.2% aumenta la decoloración por cuenta del crecimiento de la adsorción. Con 2%

de Cu decrece la decoloración y aumenta la fotodegradación. Sin embargo los valores de k disminuyen al agregar Cu.

Los fotocatalizadores P25 y Cu(0.06)/TiO₂ presentaron tasas de adsorción similares (5 y 7%) y los valores de k fueron 26.6 y 10.7min⁻¹ respectivamente. El Cu(2)/TiO₂ alcanzó una k próxima a 15 min⁻¹, superior al valor del Cu(0.06)/TiO₂, a pesar de la adsorción de un 18%. Por lo tanto, entre los catalizadores con Cu, el Cu(2)/TiO₂ obtuvo un mejor desempeño fotocatalítico.

El desempeño de los catalizadores impregnados con Cu, permite apreciar que el aumento de Cu incrementa la adsorción y disminuye la fotoactividad, en contraposición a lo concluido por Kim e Ihm [20] quienes afirman que el aumento de Cu desde 1 a 20%p mejora la fotoactividad.

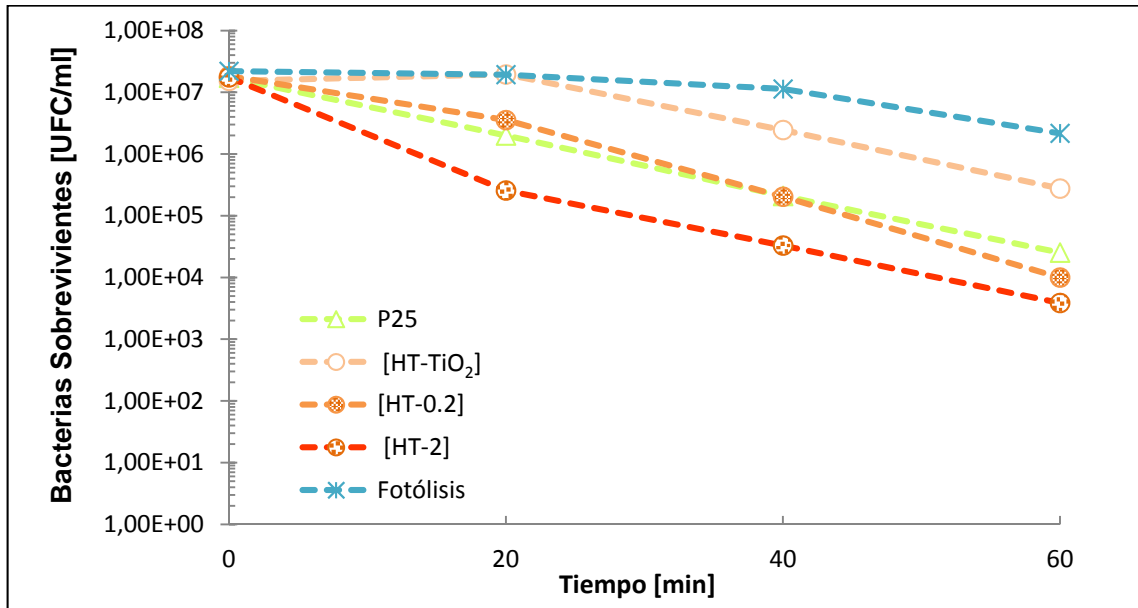
Tanto la adsorción como la fotodegradación están influenciadas indirectamente por las propiedades texturales, su efecto varía de acuerdo al método de preparación. Puesto que para los catalizadores P25 y [SGB-TiO₂] con áreas de 56 y 4 m²/g adsorbieron 5%. Así como el [SGA-8] y el [HT-TiO₂] con 153 y 162 m²/g adsorbieron 29 y 74%. En la fotodegradación, la variación del área entre los catalizadores más activos de cada método P25, [SGB-TiO₂] y [HT-2] (170 m²/g), no presenta una tendencia clara.

2.3 FOTOINACTIVACIÓN BACTERIANA

En la Figura 5 se muestran los resultados de las pruebas de desinfección fotocatalítica de *E. coli* por acción de los fotocatalizadores Cu-TiO₂ sintetizados por el método hidrotérmico con diferente contenido de Cu y Degussa P-25, realizadas bajo una intensidad de luz de 400 W/m². Se observa que tanto los fotocatalizadores preparados por el método hidrotérmico como el P25 fueron

activos en la fotodesinfección y que el aumento en la cantidad de Cu mejoró la fotoactividad de los fotocatalizadores HT.

Figura 5. Inactivación fotocatalítica de *E. coli* en presencia de Degussa P-25 y catalizadores hidrotérmicos. Intensidad de luz: 400 W/m².



El fotocatalizador con 2% de Cu presentó una fotoactividad superior a la del catalizador comercial Degussa P-25, lo cual es un resultado muy atractivo debido a que el P25 es conocido en la comunidad científica por presentar altos rendimientos en procesos de fotodesinfección.

Una posible explicación para el alto rendimiento del [HT-2] está asociada a su estructura y al efecto del dopaje con Cu. Tanto en el P25 como en los HT existen dos fases del TiO₂ (anatasa y rutilo en el P25, en el HT la combinación anatasa-broquita) y es bien conocido que la alta fotoactividad del P25 se atribuye a esta mezcla de fases. Por lo tanto es probable que la actividad de los HT también esté relacionada con la coexistencia de las fases anatasa-broquita, como lo sugiere Ardizzone *et al.* [28]. Según Karunakaran *et al.* [37] el dopaje con cobre de TiO₂ promueve el rendimiento en la fotodesinfección, debido a que disminuye el ancho

de banda prohibida del fotocatalizador, aumentando la aparición de especies oxidantes OH^\bullet que presentan una relación lineal con las tasas de inactivación de *E. coli* [38]. Además el Cu al entrar en contacto individualmente con la bacteria puede causar daño oxidativo en ella. Aunque, se descarta este último efecto individual del Cu, en esta etapa de evaluación, al tomar en cuenta lo reportado por Sunada *et al.* [17] quienes evaluaron la actividad de fotocatalizadores Cu-TiO₂ en la inactivación de cepas de *E.coli* resistentes al Cu y llegaron a la conclusión de que existe una sinergia entre el carácter antibacterial del Cu y la capacidad de desinfección del TiO₂ que afecta drásticamente la tasa de supervivencia de las bacterias.

La Tabla 3 muestra las constantes de desinfección determinadas en la prueba de actividad del P25 y los catalizadores hidrotérmicos. Se observa una relación directa entre el aumento de la constante de inactivación y el aumento del área de los catalizadores hidrotérmicos (ver tabla 1); que a su vez está asociado con el incremento de la cantidad de Cu. Adicionalmente se observa que la constante de inactivación del catalizador [HT-TiO₂] es 40% mayor que la obtenida en la reacción de degradación de Or-II, en la cual absorbió un 75% (ver Figura 4) de la concentración inicial.

Tabla 3. Indicadores cinéticos de fotodesinfección

Fotocatalizador	Constante fotodesinfección $k \cdot 10^3 \text{ [min}^{-1}\text{]}$
[HT-TiO ₂]	26.8
[HT-0.2]	35.5
[HT-2]	134.7
P25	53.0

Por otra parte, el [HT-2] con una alta área específica (170m²/g) y baja cristalinidad, logró un desempeño en la fotoinactivación de *E. coli* y en la decoloración. En contraste, el P25 que también tuvo altos rendimientos en la fotoactividad, con

menor área pero mayor cristalinidad. Así que es probable que el alto valor de área del [HT-2] haya compensado la falta de cristalinidad.

La diferencia en los resultados de fotodegradación y fotoinactivación de *E. coli*, utilizando el catalizador [HT-2] pueden estar asociadas con el tamaño, la composición y el proceso de inactivación [39,38]. El tamaño de una molécula orgánica, como el Or-II, es menor a 1 nm y el de *E. coli* es del orden de μm , de forma cilíndrica de alrededor de 1.8 μm de longitud y 0.5 μm de diámetro [40]. La adsorción de los compuestos orgánicos en la superficie de las partículas de fotocatalizador no aplica para el microorganismo debido a su tamaño, puesto que éste es 75 veces más grande que un cristal de catalizador Cu-TiO₂ [40]. La composición de un microorganismo es muy compleja, bacterias como la *E. coli* poseen una membrana celular externa bastante gruesa (25 Å) entre otros recubrimientos celulares, sumándole a lo anterior, que otra de las diferencias importantes entre la degradación de las moléculas y los microorganismos es la viabilidad y los mecanismos de protección y recuperación que éstos utilizan, como proteínas endógenas que actúan como antioxidantes o enzimas de reparación del ADN. La eficiencia fotocatalítica, en el caso de los contaminantes orgánicos, corresponde a la modificación de una de sus moléculas orgánicas [38], pero en la inactivación de microorganismos no es suficiente con la modificación de sólo uno de sus componentes [39]. Los cambios en la pared de la membrana de la *E. coli*, son el primer evento en la lisis celular, es así como el hueco formado en la banda de valencia puede tomar un electrón de la molécula Acetil-Coenzima A (CoA), provocando la dimerización de la misma [39], lo cual inhibe la respiración y causa la muerte celular como lo menciona Karunakaran *et al.* [37]. Esto explica la alta eficiencia fotocatalítica bactericida por parte del TiO₂ modificado con Cu.

3. CONCLUSIONES

La técnica utilizada para la preparación de fotocatalizadores con base en TiO_2 , juega un papel decisivo en la actividad fotocatalítica, al influir en la cristalinidad y las propiedades estructurales. Estas últimas están relacionadas con la adsorción del colorante Orange II en la superficie del catalizador, fenómeno que limita la actividad fotocatalítica. Así pues, en la degradación del colorante Or-II, la mayor contribución del método preparación se evidenció en los fotocatalizadores HT>SGA>SGB>Impregnados.

Otro factor importante en la fotoactividad es la adición de Cu. En el dopaje mediante los métodos sol-gel e hidrotérmico, el incremento en el porcentaje de Cu mejora la fotoactividad, sin embargo su concentración en exceso puede causar un efecto contrario. En contraste, al agregar Cu al TiO_2 por impregnación incipiente, la fotoactividad decreció.

En este orden de ideas, los factores más determinantes en el desempeño fotocatalítico de los catalizadores de TiO_2 modificados con Cu, son la sinergia entre el método de síntesis y la relación Cu/ TiO_2 , seguido por las propiedades texturales y estructurales.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GOGATE, Parag R. y PANDIT, Aniruddha B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*. 2004. Vol. 8, p. 501-551.
- [2] IHARA, T. *et al.* Visible-light-active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping. *Appl. Catal., B*. 2003. Vol. 42, p. 403-409.
- [3] CALA, Oscar y RUIZ, Andrei. Evaluación de la producción de radicales hidroxilo por fotocatalizadores a base de TiO₂ bajo irradiación solar simulada en la degradación de Orange II. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, 2008. 23p.
- [4] PHAM, Thanh-Dong y LEE, Byeong-Kuy. Cu doped TiO₂/GF for photocatalytic disinfection of *Escherichia coli* in bioaerosols under visible light irradiation: Application and mechanism. *Appl. Surf. Sci.* 2014. Vol. 296, p. 15-23.
- [5] MALATO, S., *et al.* Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catal. Today*. 2009. Vol. 147, p. 1-59.
- [6] MOHAMMAD, Behnajady y ESKANDARLOO, Hamed. Silver and copper co-impregnated onto TiO₂-P25 nanoparticles and its photocatalytic activity. *Chem. Eng. J.* 2013. Vol. 228, p. 1207-1213.

- [7] YUAN, Jian; HUANG, Xin y CHEN, Mingxia. Ozone-assisted photocatalytic degradation of gaseous acetaldehyde on TiO₂/M-ZSM-5 (M= Zn, Cu, Mn). Catal. Today. 2013. Vol. 201, p. 182-188.
- [8] FAUNDEZ, G.; FIGUEROA, G. y TRONCOSO M. Antimicrobial activity of copper surfaces against suspensions of Salmonella enteric and Campylobacter jejuni. BMC Microbiol. 2004. Vol. 4, p. 4-19.
- [9] IBRAHIM, Salam A.; YANG, Hong y SEO, Chung W. Antimicrobial activity of lactic acid and copper on growth of Salmonella and Escherichia coli O157:H7 in laboratory medium and carrot juice. Food Chem. 2008. Vol. 109, p. 137-143.
- [10] RODGERS, S.L. y RYSER, E.T. Reduction of microbial pathogens during apple cider production using sodium hypochlorite, copper ion, and sonication. J. Food Prot. 2004. Vol. 67, p. 767-771.
- [11] ZALESKA, Adriana. Doped TiO₂: A review. Recent Patens on Engineering, 2008. Vol. 2, no 3, p. 157-164.
- [12] XU Shiping y SUN, Darren Delai. Significant improvement of photocatalytic hydrogen generation rate over TiO₂ with deposited CuO. Int. J. Hydrogen Energy. 2009. Vol. 34, p. 6096-6104.
- [13] XU, Shiping, *et al.* Fabrication and comparison of highly efficient Cu incorporated TiO₂ photocatalyst for hydrogen generation from water. Int. J. Hydrogen Energy. 2010. Vol. 35, p. 5254-5261.
- [14] WANG, Chong; HU, Qianqian; HUANG, Jiquan y ZHU, Chen. Enhanced hydrogen production by water splitting using Cu-doped TiO₂ film with preferred (001) orientation. Appl. Surf. Sci. 2014. Vol. 292, p. 161-164.

- [15] HACHEM, C.; BOCQUILLON, F.; ZAHRAA O. y BOUCHY M. Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process. *Dyes and Pigments*. 2004. Vol. 49, p. 117-125.
- [16] LÓPEZ-AYALA, S. y RINCÓN, M.E. Catalytic and photocatalytic performance of mesoporous $\text{Cu}_x\text{O-TiO}_2$. *J. Photochem. Photobiol. A*. 2011. Vol. 222, p. 249-257.
- [17] SUNADA, Kayano; WATANABE, Toshiya y HASHIMOTO, Kazuhito. Bactericidal activity of copper-deposited TiO_2 thin film under weak UV light illumination. 2003. *Environ. Sci. Technol.* 2003. Vol. 37, p. 4785-4789.
- [18] YANG, Renchun *et al.* Contrastive study of structure and photocatalytic performance with three-dimensionally ordered macroporous CuO-TiO_2 and CuO/TiO_2 . *Appl. Surf. Sci.* 2014. Vol. 288, p. 363-368.
- [19] HELAILI, N.; BESSEKHOUD, Y.; BOUGUELIA, A. y TRAIRI, M. Visible light degradation of Orange II using $x\text{Cu}_{(y)}\text{O}_{(z)}/\text{TiO}_2$ heterojunctions. *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 168, p. 484-492.
- [20] KIM, Kyoung-Hun y IHM, Son-Ki. Characteristics of titania supported copper oxide catalysts for wet air oxidation of phenol. *Journal of Hazardous Materials*. 2007. Vol. 146, p. 610-616.
- [21] WONG, R.S.; FENG, J.; HU, X. y YUE, P.L. Discoloration and mineralization of non-biodegradable azo dye Orange II by copper-doped TiO_2 nanocatalysts. *J. Environ. Sci. Health A Tox. Hazard Subst. Environ. Eng.* 2004. Vol. 39, p. 2583-2595.

- [22] XIN, Baifu; WANG, Peng; DING, Dandan y LIU, Jia. Effect of surface species on Cu-TiO₂ photocatalytic activity. *Appl. Surf. Sci.* 2008. Vol. 254, p. 2569-2574.
- [23] CHEN, Ying Ying, *et al.* Double layered, one-pot hydrothermal synthesis of M-TiO₂ (M =Fe³⁺, Ni²⁺, Cu²⁺and Co²⁺) and their application in photocatalysis. *Sci. China Chem.* 2013. Vol. 56, p. 1783-1789.
- [24] CONGRESO VENEZOLANO DE MICROSCOPIA Y MICROANÁLISIS. (13: 9-13, noviembre, 2008: Cumaná, Venezuela). Memorias. Venezuela: Universidad Simón Bolívar, 2008. 91p.
- [25] CASTRO, Camilo; REYES, Sonia; CENTENO, Aristóbulo y GIRALDO Sonia, Effect of the synthesis variables of TiO₂ on the photocatalytic activity towards the degradation of water pollutants. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia.* 2011. no 57, p. 46-56.
- [26] CHONG, Meng Nan; JIN, Bo y CHOW, Christopher. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research.* 2010. Vol. 44, p. 2997-3027.
- [27] GÓNZALEZ, Leonardo. Síntesis sonoquímica de TiO₂ y estudio de sus propiedades optoelectrónicas. Tesis de Doctorado en Ciencias con Especialidad en Metalurgia y Materiales. México: Instituto Politécnico Nacional. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, 2009. 90 p.
- [28] ARDIZZONE, Silvia, *et al.* Tailored anatase/brookite nanocrystalline TiO₂: The optimal particle features for liquid and gas-phase photocatalytic reactions. *J. Phys. Chem. C.* 2007.Vol. 111, p. 13222-13231.

- [29] KONTOS, A. I., *et al.* Efficient photocatalysts by hydrothermal treatment of TiO₂. *Catal. Today*. 2005. Vol. 101, p. 275-281.
- [30] HERNANDEZ, Miguel Ángel; VELASCO, José Antonio y ROJAS, Fernando. Evaluación de Mesoporos y caracterización de arcillas del estado de Puebla. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 2003. Vol. 19, no 4, p. 183-190.
- [31] INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. Gran Bretaña: IUPAC: 1985. Vol. 57, no. 4, p. 603-619.
- [32] COLÓN, G.; MAICU, M., *et al.* Cu-doped TiO₂ systems with improved photocatalytic activity. *Applied Catalysis B*. 2006. Vol. 67, p. 41-51.
- [33] ARCONADA, Noemí. Recubrimientos mesoporosos y mesoestructurados de TiO₂-anatasa por el método sol-gel para aplicaciones en sistemas fotocatalíticos. Tesis de Doctorado en Ciencias Químicas. Madrid: Universidad Autónoma de Madrid. Facultad de Ciencias. Departamento de Química Inorgánica, 2012. 335 p.
- [34] STYLIDI, Maria; KONDARIDES, Dimitris I. y VERYKIOS, Xenophon E. Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions. *Appl. Catal., B*. 2003. Vol. 40, p. 271-286.
- [35] KONSTANTINOOU, Ioannis K. y ALBANIS Triantafyllos A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review. *Appl. Catal., B*. 2004. Vol. 49, p. 1-14.

- [36] GUILLARD, Chantal; LACHHEB, Hinda y HOUAS, Ammar. Influence of chemical structure of dyes, of PH and of inorganic sols on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂. Journal of Photochemistry and Photobiology A. 2003. Vol. 158, p. 27-36.
- [37] KARUNAKARAN, C., *et al.* Cu-doped TiO₂ nanoparticles for photocatalytic disinfection of bacteria under visible light. J. Colloid Interface Sci. 2010. Vol. 352, p. 68-74.
- [38] CHO, M.; CHUNG, H. y CHOI, W. Linear correlation between inactivation of E. coli and OH radical concentration in TiO₂ photocatalytic disinfection. Water Res. 2004. Vol. 38, p. 1069-1077
- [39] GUILLARD, Chantal; BUI, Thu-Hoai. y FELIX Caroline. Microbiological disinfection of water and air by photocatalysis. C. R. Chim. 2008. Vol. 11, p. 107-113.
- [40] LIU, Yang; WANG, X. y YANG, Fan. Excellent antimicrobial properties of mesoporous anatase TiO₂ and Ag/TiO₂ composite films. Microporous Mesoporous Mater. 2008. Vol. 114, p. 431-439.

BIBLIOGRAFÍA

ARDIZZONE, Silvia, *et al.* Tailored anatase/brookite nanocrystalline TiO₂: The optimal particle features for liquid and gas-phase photocatalytic reactions. En: J. Phys. Chem. C. 2007. Vol. 111, p. 13222-13231.

CASTRO, Camilo, *et al.* Effect of the synthesis variables of TiO₂ on the photocatalytic activity towards the degradation of water pollutants. En: Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia. 2011. no 57, p. 46-56.

CHEN, Ying Ying, *et al.* Double layered, one-pot hydrothermal synthesis of M-TiO₂ (M =Fe³⁺, Ni²⁺, Cu²⁺and Co²⁺) and their application in photocatalysis. En: Sci. China Chem. 2013. Vol. 56, p. 1783-1789.

GUILLARD, Chantal; BUI, Thu-Hoai. y FELIX Caroline. Microbiological disinfection of water and air by photocatalysis. En: C. R. Chim. 2008. Vol. 11, p. 107-113.

HACHEM, C., *et al.* Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process. En: Dyes and Pigments. 2004. Vol. 49, p. 117-125.

KONSTANTINOOU, Ioannis K. y ALBANIS Triantafyllos A. TiO₂-assited photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review. En: Appl. Catal., B. 2004. Vol. 49, issue 1, p. 1-14.

LIU, Yang; WANG, X. y YANG, Fan. Excellent antimicrobial properties of mesoporous anatase TiO₂ and Ag/TiO₂ composite films. En: Microporous Mesoporous Mater. 2008. Vol. 114, p. 431-439.

LÓPEZ-AYALA, S. y RINCÓN, M.E. Catalytic and photocatalytic performance of mesoporous $\text{Cu}_x\text{O-TiO}_2$. En: J. Photochem. Photobiol., A. 2011. Vol. 222, issue 1, p. 249-257.

MALATO, S., *et al.* Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. En: Catal. Today. 2009. Vol. 147, issue 1, p. 1-59.

PHAM, Thanh-Dong y LEE, Byeong-Kuy. Cu doped TiO_2/GF for photocatalytic disinfection of *Escherichia coli* in bioaerosols under visible light irradiation: Application and mechanism. En: Appl. Surf. Sci. 2014. Vol. 296, p. 15-23.

STYLIDI, Maria; KONDARIDES, Dimitris I. y VERYKIOS, Xenophon E. Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO_2 suspensions. En: Appl. Catal., B. 2003. Vol. 40, issue 4, p. 271-286.

XIN, Baifu; WANG, Peng; DING, Dandan y LIU, Jia. Effect of surface species on Cu-TiO_2 photocatalytic activity. En: Appl. Surf. Sci. 2008. Vol. 254, p. 2569-2574.

XU, Shiping, *et al.* Fabrication and comparison of highly efficient Cu incorporated TiO_2 photocatalyst for hydrogen generation from water. En: Int. J. Hydrogen Energy. 2010. Vol. 35, p. 5254-5261.

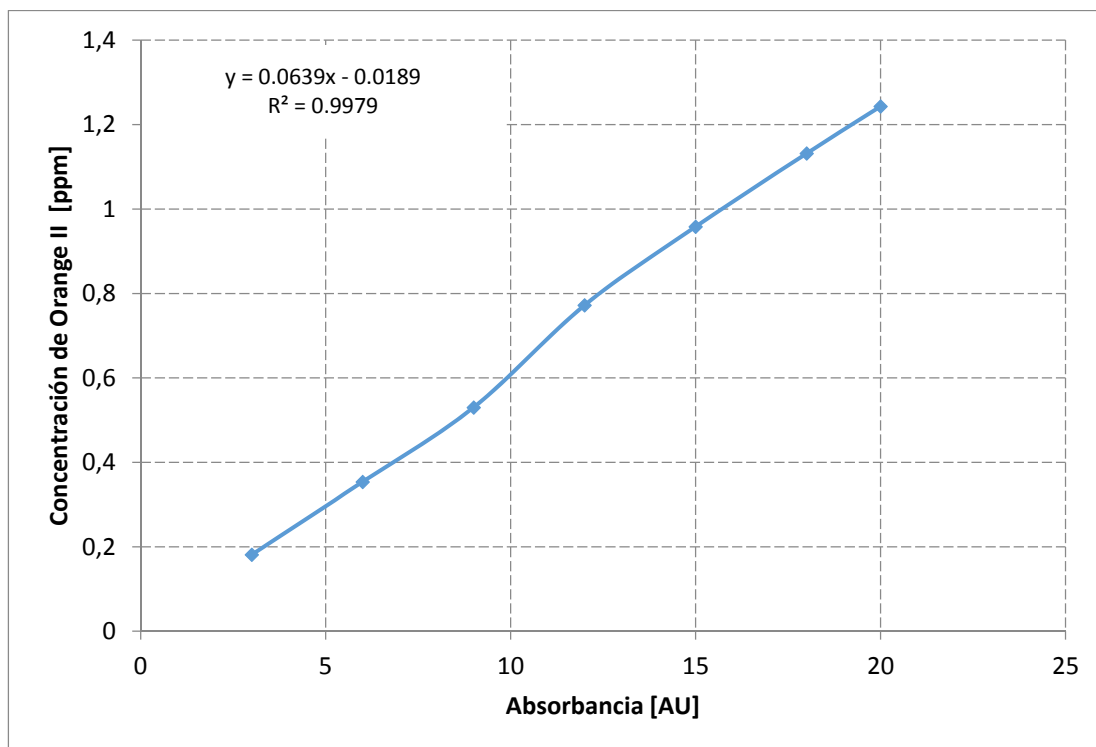
----- y SUN, Darren Delai. Significant improvement of photocatalytic hydrogen generation rate over TiO_2 with deposited CuO . En: Int. J. Hydrogen Energy. 2009. Vol. 34, p. 6096-6104.

ZALESKA, Adriana. Doped TiO_2 : A review. En: Recent Patens on Engineering, 2008. Vol. 2, no 3, p. 157-164.

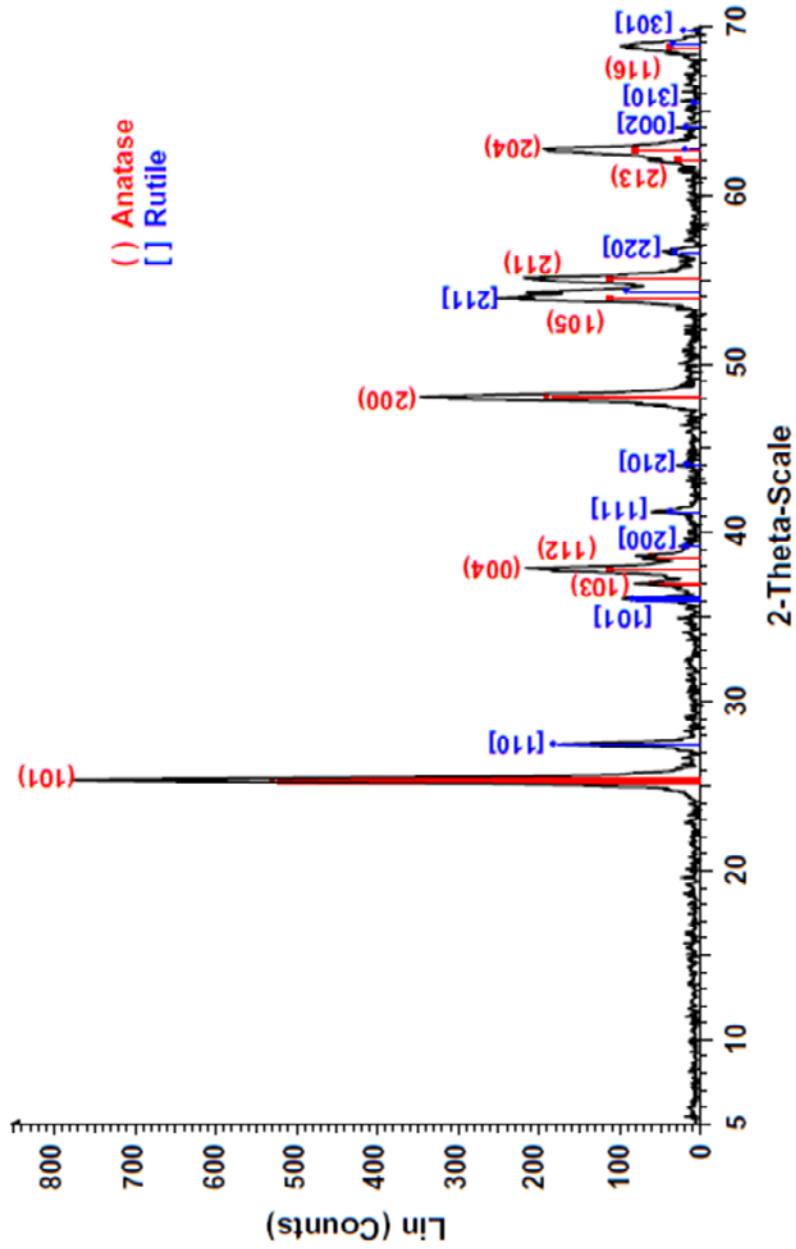
ANEXOS

ANEXO A. ESPECTROFOTOMETRIA DE UV-VIS

Figura A 1. Curva de calibración para Orange II

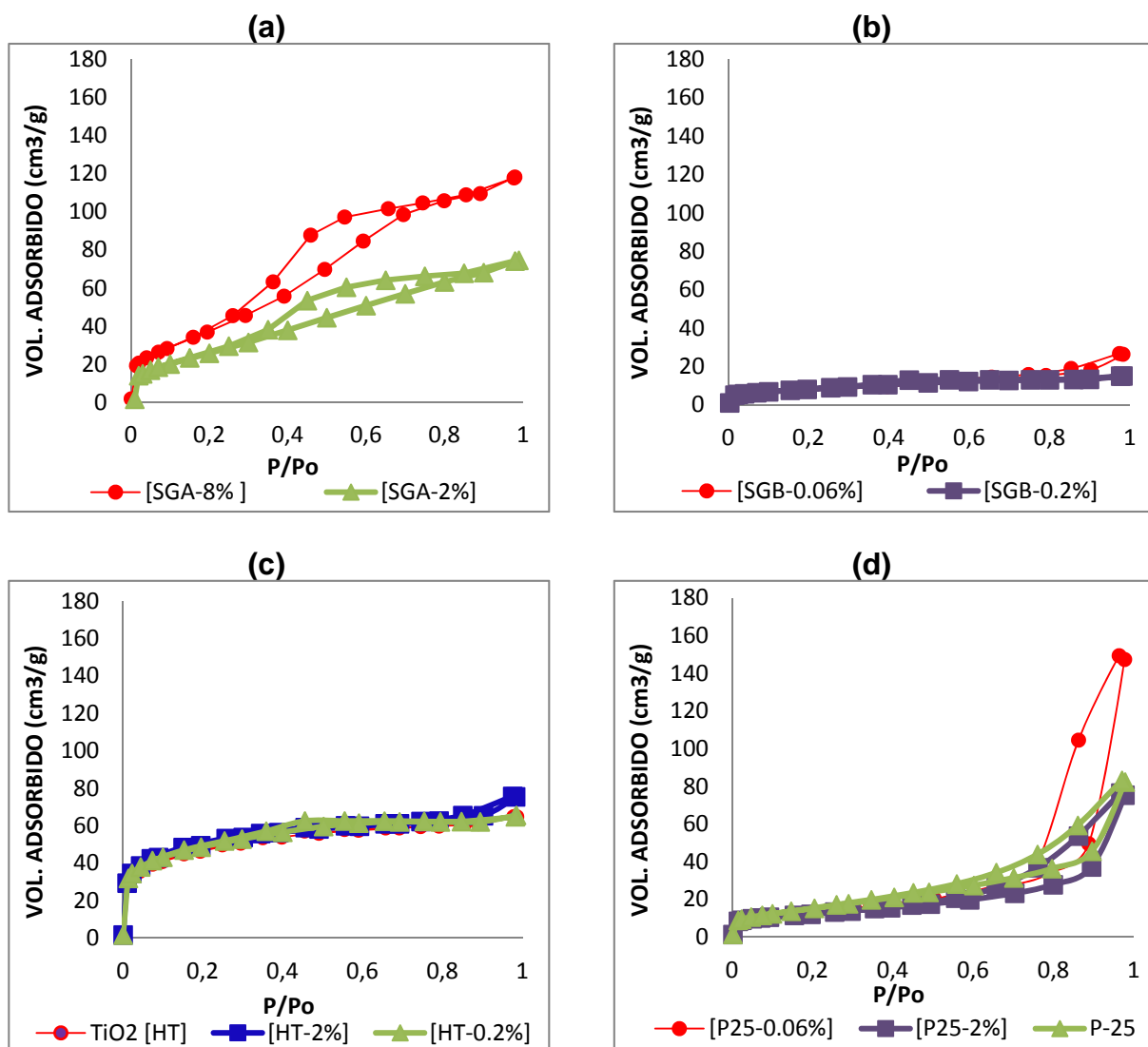


ANEXO B. DIFRACTOGRAMA DE RAYOS X DEL DEGUSSA P-25



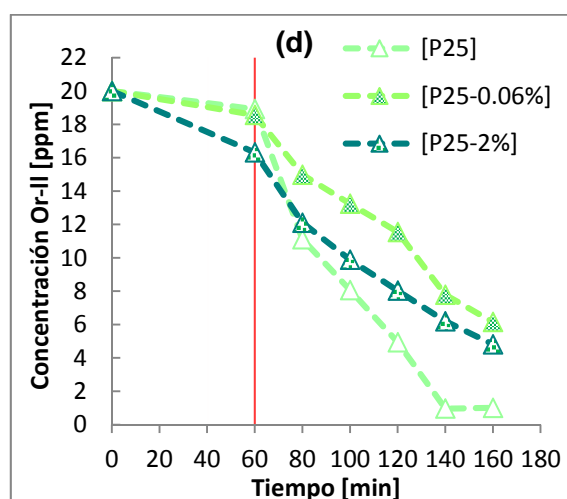
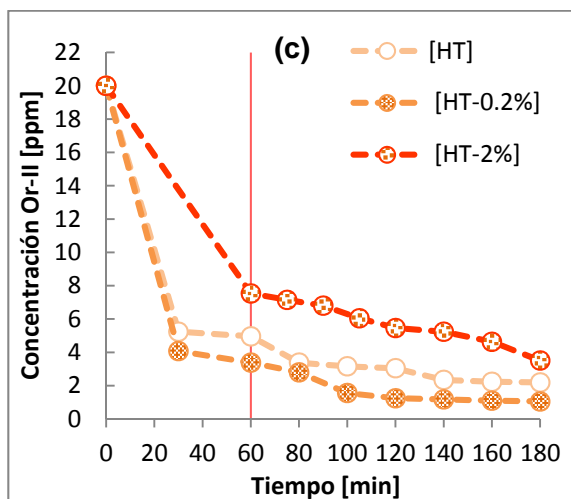
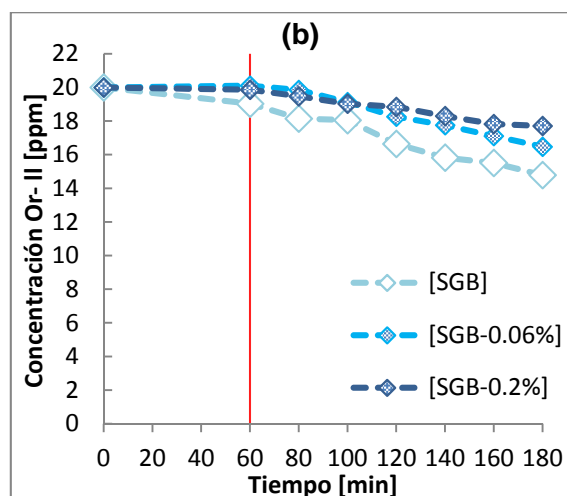
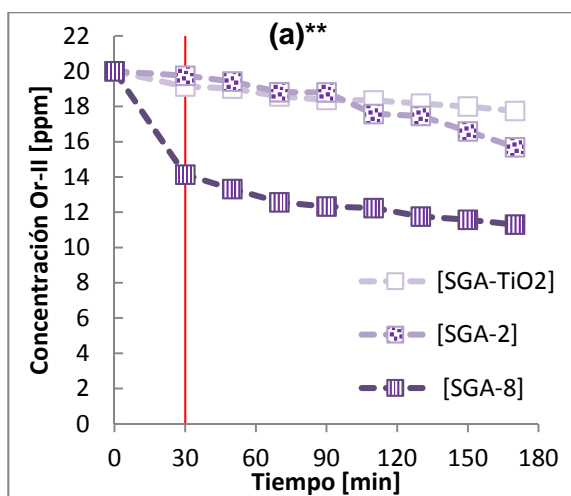
ANEXO C. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE N₂

Figura B 1. Isotermas de los fotocatalizadores preparados por los métodos: (a) SGA; (b) SGB; (c) HT; (d) impregnación Incipiente.



ANEXO D. GRÁFICAS DE DEGRADACIÓN DE ORANGE II

Figura D 1: Curvas de variación de concentración de Or-II durante el periodo de oscuridad* y bajo radiación de los fotocatalizadores sintetizados por los métodos: (a) SGA; (b) SGB; (c) HT; (d) impregnación Incipiente.



*La línea roja representa el punto donde finaliza del tiempo de oscuridad y se inicia el periodo de exposición a la radiación.

** Curvas de degradación de Or-II bajo radiación solar (proceso heliofotocatalítico), luego de 30 min en oscuridad.