



Casa abierta al tiempo

Universidad Autónoma Metropolitana

Unidad Iztapalapa

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Departamento de Química

Área de Catálisis

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE Fe-TiO₂ EN LÁMINAS
DELGADAS Y POLVOS CON PROPIEDADES
FOTOCATALÍTICAS Y BACTERICIDAS**

TESIS


PARA OBTENER EL GRADO DE
Doctor en Ciencias (Química)

PRESENTA:

Ing. Ulises Arellano Sánchez

Director: Dr. Maximiliano Asomoza Palacios

México, DF. Enero, 2012



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE Fe-TiO₂
EN LÁMINAS DELGADAS Y POLVOS CON
PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS Y
BACTERICIDAS**

Casa abierta al tiempo

ÍNDICE GENERAL

Resumen e Introducción General

Desarrollo y Objetivos

Resumen	3
Introducción general	5
DESARROLLO DEL TEMA.....	7
Objetivo general.....	7
Objetivos particulares	8
Bibliografía.....	8

Capítulo 1.

GENERALIDADES

Características físicas y químicas de los fotocatalizadores de hierro titanio	
RESUMEN	11
1.1. INTRODUCCIÓN	11
1.2. JUSTIFICACIÓN.....	15
1.3. ANTECEDENTES.....	16
1.4. BIBLIOGRAFÍA.....	19

Capítulo 2.

Métodos de preparación de fotocatalizadores de Fe-TiO₂ en polvos y láminas delgadas.

RESUMEN	23
2.1. MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE FOTOCATALIZADORES.....	23
2.2. MÉTODO DE FUSIÓN A LA FLAMA DE VERNEUIL	23
2.3. MÉTODO DE SULFATO.....	24
2.4. MÉTODO DE OXIDACIÓN DEL TiCl ₄ EN FASE DE VAPOR.....	24
2.5. MÉTODO SOL- GEL.....	24
2.5.1. Reacciones	25
2.6. PREPARACIÓN DE LÁMINAS DELGADAS.....	28
2.6.1. Sumergido	28
2.6.2. Giratorio.....	30
2.7. BIBLIOGRAFÍA.....	31

Capítulo 3.

Métodos de caracterización.

RESUMEN.....	34
3.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	34
3.2. REFLECTANCIA DIFUSA.....	37
3.3. ÁREAS ESPECÍFICAS (BET).....	39
3.4. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR-H ₂).....	42
3.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) "MATERIALES EN FORMA DE LÁMINAS DELGADAS".....	43
3.6. ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	46
3.7. BIBLIOGRAFÍA.....	47

Capítulo 4.

“Resultados”

Síntesis y caracterización de fotocatalizadores de Fe- TiO₂: Evaluación fotocatalítica en la degradación de ácido 2,4- Diclorofenoxiacético.

RESUMEN.	50
4.1.INTRODUCCIÓN.....	50
4.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	51
4.2.1. Difracción de rayos-X.....	52
4.2.2. Cálculo de la energía de banda prohibida. (Eg).	53
4.2.3. Adsorción de nitrógeno, área específica (BET).	55
4.2.4. Reducción a temperatura programada (TPR-H ₂).....	58
4.2.5. Actividad fotocatalítica, degradación del ácido 2,4- diclorofenoxiacético (ácido 2,4-D)..	60
4.2.5.1.Modelo cinético:.....	62
4.3. BIBLIOGRAFÍA.....	64

Capítulo 5.

“Resultados”

Desactivación (muerte) de *E. coli* por fotocátalisis de Polvos de Fe-TiO₂.

Resumen	68
5.1. INTRODUCCIÓN.....	68
5.2. ANTECEDENTES:.....	70
5.3. METODOLOGÍA DE TRABAJO	72
5.3.1. Elaboración de medios de cultivo.....	72
5.4. MATERIAL Y MÉTODO	74
5.5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	77
5.5.1. CINÉTICAS DE DESINFECCIÓN	81
5.6. BIBLIOGRAFÍA.....	83

Capítulo 6

“Resultados”

Síntesis y caracterización de láminas delgadas de Fe-TiO₂ con propiedades fotocatalíticas, evaluadas en la fotodegradación del ácido 2,4-Diclorofenoxiacético.

RESUMEN	86
6.1. INTRODUCCIÓN	86
6.2. EXPERIMENTAL	89
6.2.1. Preparación de láminas delgadas	89
6.2.1.1. Resuspensión de fotocatalizadores.....	89
6.2.1.2. Pretratamiento del sustrato.	90
6.2.1.3. Elaboración de láminas delgadas.....	90
6.3 CARACTERIZACIÓN.....	91
6.3.1. Determinación de espesores de láminas delgadas.	91
6.3.2. Determinación del índice de refracción y umbrales de absorción por espectroscopía UV-Vis.	91
6.3.3. Cálculo de energía de banda prohibida. (Eg).	93
6.3.4. Estudio de adherencia de la lámina delgada.....	94
6.3.5. Estudio de la solubilidad de la lámina delgada en medio de reacción.	95
6.3.6. Determinación de la fotoactividad.	95
6.3.7. Estudio de las propiedades microestructurales “Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)”	96
6.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	97
6.4.1. Difracción de rayos-X.....	97
6.4.2. Propiedades ópticas.....	99
6.4.3. Determinación de la energía de banda prohibida Eg.....	103
6.4.4. Estudio de adherencia de la lámina delgada.	104
6.4.5. Estudio de la solubilidad en medio de reacción.....	105
6.4.6. Propiedades microestructurales “Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)”.	106
6.4.7. Actividad fotocatalítica: degradación de ácido 2,4- diclorofenoxiacético.....	107
6.4.7.1. Mecanismo de reacción de la degradación del 2,4-D.....	109
6.5. BIBLIOGRAFÍA.....	111

Capítulo 7.

“Resultados”

Desactivación (muerte) de *E. coli* por fotocatalisis de láminas delgadas de Fe-TiO₂.

Resumen	115
7.1. INTRODUCCIÓN	115
7.2. ANTECEDENTES.....	117
7.3. METODOLOGÍA DE TRABAJO.....	119
7.3.1. Elaboración de medios de cultivo.....	119
7.4. MATERIAL Y MÉTODO	120
7.5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	123
7.5.1. Cinéticas de desinfección	126
7.5.2. Mecanismo de eliminación de <i>E.coli</i>	127
7.6. BIBLIOGRAFÍA.....	128

Capítulo 8.

Conclusiones y Perspectivas

8.1. CONCLUSIONES	132
8.2. PERSPECTIVAS.....	134

Apéndice

Abreviaturas	138
Definiciones	139

Anexo

Anexo	141
-------------	-----

Resumen.

Introducción General.

Desarrollo

y

Objetivos

ÍNDICE

Resumen	3
Introducción general	5
DESARROLLO DEL TEMA	7
Objetivo general	7
Objetivos particulares	8
Bibliografía	8

Resumen

La investigación desarrollada, considera los fundamentos de las disciplinas involucradas; como primer paso se realizó la actualización del estudio bibliográfico referente a la propuesta seguido de un análisis exhaustivo para generar un resumen que ayude a visualizar las perspectivas y alcances del proyecto; en esta etapa se establecen las condiciones de síntesis de los fotocatalizadores (sol-gel) así como los precursores para la síntesis de polvo y láminas delgadas.

La emisión de contaminantes orgánicos y biológicos es un serio problema de salud para los seres vivos. La fotocatalisis heterogénea puede emplear radiación sola, visible y UV, para degradar contaminantes y representa una alternativa novedosa, con rendimientos adecuados, limpia y de bajo costo. La fotocatalisis heterogénea se fundamenta en irradiar la superficie de un semiconductor con la longitud de onda adecuada para que se generen pares de electrón-hueco y que antes que se produzca su recombinación, propicien reacciones de oxidación- reducción con especies adsorbidas en superficie.

El rendimiento del tratamiento fotocatalítico lo determinan los fenómenos de adsorción/desorción, los fenómenos de transporte de materia y energía radiante y la cinética intrínseca de la reacción, por lo que la fotocatalisis es un proceso complejo de analizar, que depende de multitud de variables, empezando por la naturaleza y concentración del contaminante y las condiciones de operación, temperatura, método de preparación del catalizador, tipo de fuente de radiación, configuración del reactor.

El objetivo de esta tesis doctoral es obtener materiales de Fe-TiO₂ con propiedades fotocatalíticas capaces de degradar el ácido 2,4-D y eliminar *E.coli* con luz visible.

Dada la amplitud del objetivo se ha seleccionado una manera práctica para profundizar en el tema. El resultado del trabajo de investigación se ha estructurado en siete capítulos.

El **Capítulo 1** del trabajo se hace una introducción sobre la fotocatalisis heterogénea. Se explica los fundamentos de esta tecnología y en base a la

intensa revisión bibliográfica se evalúa los antecedentes y su situación actual, justificando el uso de la tecnología fotocatalítica.

El **Capítulo 2** se describe los métodos de preparación de fotocatalizadores de Fe-TiO₂ en polvos (sol-gel) y láminas delgadas (Giratorio).

El **Capítulo 3** se describen los métodos analíticos con los que se caracterizan los materiales.

Los fotocatalizadores en polvo serán caracterizados con: UV-Vis para medir el desplazamiento de la energía de banda prohibida hacia la región visible por efecto de la adición de Fe³⁺, la obtención del área específica y estructura porosa, se realiza con el método BET, las técnicas de DRX y la TPR-H₂, proporcionan resultados sobre la textural, estructural, distribución y concentración del Fe, aunado a lo anterior se analizarán los diferentes factores involucrados con el propósito de obtener una correlación; la actividad fotocatalítica se evalúa en la degradación del ácido 2,4 diclorofenoxiacético y en la muerte de ***E.coli*** ambos en medio líquido. Los parámetros cinéticos de las reacciones se determinarán de manera indirecta al medir la desaparición del contaminante.

La síntesis de láminas delgadas se realiza por el proceso de Giratorio “spin-coating”, a partir de polvos previamente sintetizados y posteriormente resuspendidos; para la caracterización se emplearon las técnicas de DRX, UV-Vis y microscopía electrónica de barrido (SEM). Se determinó las propiedades ópticas (índice de refracción y del coeficiente de absorción). La fotoactividad de las láminas delgadas se evaluó en la gradación ácido 2,4-Diclorofenoxiacético y en la muerte ***E. coli***, usando espectroscopia UV-Vis y la técnica de cuenta en placa para su cuantificación respectivamente.

El **Capítulo 4** describe los resultados de la síntesis y caracterización de polvos de Fe-TiO₂, evaluando sus propiedades fotocatalíticas en la degradación del ácido 2,4- diclorofenoxiacético.

El **Capítulo 5** describe los resultados de la desactivación (muerte) de ***E. coli*** por fotocátalisis de polvos de Fe-TiO₂.

El **Capítulo 6** describe los resultados de la síntesis y caracterización de láminas delgadas de Fe-TiO₂, evaluando sus propiedades fotocatalíticas en la degradación del ácido 2,4- diclorofenoxiacético.

El **Capítulo 7** describe los resultados de la eliminación (muerte) de *E. coli* por fotocatálisis de láminas delgadas de Fe-TiO₂.

Introducción general

El titanio es un metal de transición con número atómico 22, peso atómico 47.88 g/mol y cuya configuración electrónica es [Ar] 3d²4s². La capa **d** incompleta hace del titanio un elemento muy reactivo, que puede adoptar las valencias 2⁺, 3⁺ y 4⁺ y además, formar soluciones sólidas con muchos elementos sustitucionales. Este metal ocupa el noveno lugar entre los elementos más abundantes en la corteza terrestre (su concentración es del 0.8% en peso del total) y el cuarto entre los metales más empleados habitualmente, a continuación del Al, Fe y Mg. [1]

Los minerales principales, la ilmenita (FeO·TiO₂) y el rutilo (TiO₂) se encuentran en rocas y en ciertas arenas de playa. Así, la ilmenita, romboédrica, frecuentemente se haya asociada a la magnetita, mientras que el rutilo, tetragonal, aparece en las rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias. Otros minerales que aparecen junto al rutilo son la anatasa y la brookita, ambas TiO₂ tetragonal y romboédrico, respectivamente, siendo el rutilo el más abundante de todos. [2, 3]

El titanio en estado metálico es un material alotrópico (puede existir en más de una forma cristalográfica). A temperatura ambiente presenta una estructura hexagonal compacta (fase α) cuya densidad es de 4.5 g/cm³. Sin embargo, a temperaturas superiores a 885 °C sufre una transformación reversible a la estructura cúbica centrada en el cuerpo (fase β) con una densidad de 4.4 g/cm³ (**Figura. 1**). En estado puro, el titanio presenta una resistividad eléctrica en el rango 0.4 - 0.6 μΩm, un valor bajo comparado con el de otros metales. En cuanto a sus propiedades térmicas, el calor específico a presión constante es de 0.528 J/g °C, la conductividad térmica es de 17 W/m °C, el calor latente de fusión es de 435.4 J/g, la temperatura de fusión de 1670 °C y por último, la de ebullición de 3260 °C [1]

El titanio puro es un material rígido y dúctil, que presenta un gran módulo de elasticidad (108 GPa) y una elevada resistencia a la tracción (103 MPa), además de ser muy tenaz. Sin embargo, adolece de una baja resistencia al desgaste debido al bajo valor de la relación de los parámetros de red c/a (1.59) típico de las estructuras hcp. Por este motivo, el titanio comercialmente puro (cp) consiste en titanio del 98.635-99.500% de pureza al que se le añaden impurezas intersticiales de C, H, O, N, Fe y otras que disminuyen su reactividad y además, mejorando así sus propiedades mecánicas. En función de las concentraciones de impurezas añadidas, el α -Ti cp queda catalogado en grados según la ASTM (American Society for Testing and Materials)

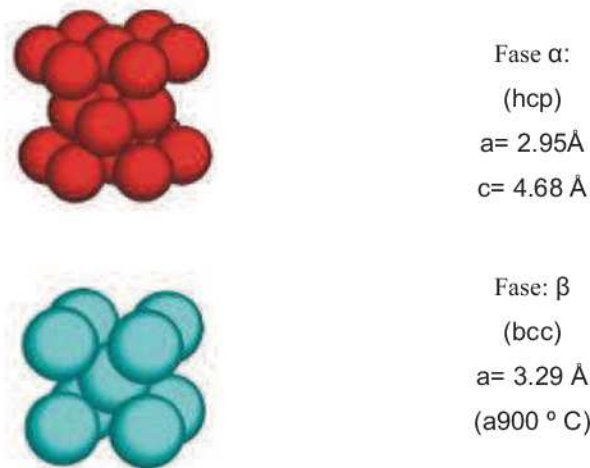


Figura 1. Estructura cristalina del TiO_2 (fases α -Ti y β -Ti)

Es también muy frecuente alear el titanio con impurezas tanto intersticiales como sustitucionales. Hay elementos como el Al, Ga, Ge, C, O y N que tienden a estabilizar la fase α . Hay otros, en contra, que tienden a estabilizar la fase β , como son el Mo, V, Ta y Nb. Por último, también existen **aleantes eutectoides como el Mn, Fe, Cr, Co, Ni, Cu y Si** que son solubles tanto en la fase α como en la β , no estabilizan ninguna de ellas, pero mejoran su dureza, por consiguiente, dependiendo de las impurezas disueltas en el titanio y sus concentraciones relativas, se podrán obtener aleaciones tipo α , tipo β o, incluso, tipo $\alpha+\beta$ (respectivamente, si la fase α , la β , o ambas fases coexisten a temperatura ambiente) que abarcan un gran espectro de propiedades mecánicas. [4, 5]

Existen pocas sustancias capaces de alterar TiO_2 como pueden ser altas concentraciones de HCl, H_2SO_4 , NaOH o HF en caliente, en ácido nítrico no es soluble ni en caliente, el metal es extremadamente frágil en frío, pero es muy maleable y dúctil al rojo vivo moderado. [6]

La brookita y la anatasa son fases metaestables, mientras que el rutilo es un material termodinámicamente muy estable. A estas fases hay que añadir otras dos, el TiO_2 -II (ortorrómbico) y el TiO_2 -III (hexagonal), obtenidas sintéticamente en condiciones de muy alta presión, que presentan durezas extremadamente elevadas. La **Tabla 1** muestra los parámetros de red así como algunas de las propiedades físicas de la brookita, la anatasa y el rutilo. Estas fases presentan elevada resistividad eléctrica, considerable dureza, estimada en el rango 5 - 6.5 en la escala de Mohs, son transparentes en el espectro visible (ancho de banda prohibida entorno a 3 eV). [7]

Tabla 1. Algunas propiedades físicas del TiO_2

	Parámetros de red (Å)			Densidad (g/cm ³)	Temperatura de fusión (° C)	Resistividad eléctrica (Ωm)	Índice de refracción
	a	b	c				
Brookita	9.18	5.45	5.15	4.14	1825	10^{33}	2.58
Anatasa	3.79	3.79	9.51	3.89	1825	10^{33}	2.55
Rutilo	4.59	4.59	2.96	4.25	1825	10^{33}	2.62

El TiO_2 presenta en su forma volúmica un color gris, debido al elevado valor de su índice de refracción, partículas sub-micrométricas de TiO_2 en dispersión proporcionan al material un color blanco-mate que hacen que sea utilizado como pigmento en prácticamente todo tipo de pinturas. [8, 9]

DESARROLLO DEL TEMA

Objetivos

Objetivo general

-Obtener materiales de Fe- TiO_2 con propiedades fotocatalíticas capaces de degradar el ácido 2,4-Diclorofenoxiacético y eliminar *E.coli* con luz visible.

Objetivos particulares

Evaluar:

- La síntesis de fotomateriales de TiO₂ dopado con hierro por el método sol-gel.
- La síntesis de fotomateriales soportados de TiO₂ dopado con hierro por el método Giratorio "spin-coating".
- Caracterizar textual y estructuralmente los fotocatalizadores.
- La energía de banda prohibida.
- La fotoactividad en ácido 2,4-D y *E.coli*

Bibliografía

- [1] W. Büchner, R. Schliebs, G. Winter and K.H. Büchel; "Industrial Inorganic Chemistry", VCH Publisher, N.Y., (1989), 247–295.
- [2] M. Anpo and M. Takeuchi, J. Catal. 216 ,(2003), 505-516.
- [3] M. Anpo, Bull. Chem. Soc. Jpn. 77, (2004), 1427-1442.
- [4] K. Kutschej, P.H. Mayrhofer, M. Kathrein, P. Polcik and C. Mitterer, Surface & Coatings Technology 188-189 , (2004),358– 363.
- [5] H. C. Barshilia and K.S. Rajam, Surface & Coatings Technology In press, (2006), 205-220
- [6] H. Marinovich, M. Chocrón, G. Urrutia and M.A. Blesa, Tratamiento de residuos de descontaminación por vía hidrotérmica, XV Reunión Asociación Argentina de Tecnología Nuclear, Bariloche, Argentina, 2 al 6/11/87.
- [7] I.K. Konstantinau and T.A. Albanis, Appl. Catal. B 42 (2003) 319-335.
- [8] G. Marci, V. Augugliaro, M.J. López, Journal of Physical Chemistry B 105 (5), (2001),1033-1040.
- [9] B. Zielinska and A. Waldemar Morawski, Applied Catalysis B: Environmental 55, (2005), 221-226.

Capítulo 1.

GENERALIDADES

**Características físicas y químicas de
fotocatalizadores de hierro titanio.**

ÍNDICE

RESUMEN	11
1.1. INTRODUCCIÓN	11
1.2. JUSTIFICACIÓN	15
1.3. ANTECEDENTES	16
1.4. BIBLIOGRAFÍA.	19

RESUMEN.

En este capítulo se presentan las propiedades físicas y químicas de semiconductores de TiO_2 , se explica el proceso de fotocátalisis y el efecto de la adición de dopantes, en la energía de banda prohibida (E_g) de TiO_2 y la aplicación de estos fotomateriales en la preservación del medio ambiente.

Palabras Claves: Semiconductores, Fotocatálisis, Energía de banda prohibida (E_g), TiO_2 .

1.1. INTRODUCCIÓN

Un semiconductor es un material cuya conductividad eléctrica puede considerarse situada entre la de un aislante y la de un conductor, el conocimiento de este tipo de materiales comenzó con el desarrollo de la llamada teoría de bandas que describe los semiconductores como sólidos con electrones que se distribuyen en dos bandas de energía separadas por una brecha o gap.

La fotocátalisis se puede entender como la inducción de una reacción por la presencia de un fotocatalizador, se basa en la absorción de energía radiante (visible o UV) por un sólido (el fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha).

El fenómeno fotocatalítico inicia con la iluminación del semiconductor (**SC**), con fotones de energía mayor que la energía de la banda prohibida (**E_g**), se absorbe y se inducen transiciones electrónicas de la banda de valencia (**BV**) a la banda de conducción (**BC**), generando un par electrón-hueco ($e_{bc}^- h_{vb}^+$), con un tiempo de vida media en el intervalo de los nanosegundos. El par electrón-hueco, se genera en la matriz y puede migrar a la superficie del semiconductor, donde se producen reacciones de oxidación y reducción de acuerdo a las especies presentes en el medio de reacción como H_2O y O_2 generando radicales hidroxilo, $\text{HO}\bullet$. Los pares

electrón-hueco que no reaccionan en la superficie, se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede ocurrir en la superficie (**RS**) o en el volumen (**RV**) de la partícula. **Figura 1.1.** La actividad fotocatalítica definida como la velocidad de reacción donde las moléculas convertidas por segundo, debido al flujo fotónico incidente, con un valor teórico máximo de uno, puede reducirse por la recombinación de los pares electrón- hueco, formando un centro neutro (**N**) lo cual libera energía igual a la del fotón absorbido ($e^- + h^+ \rightarrow N + E_l$) **Figura 1.1.** Numerosos procesos de degradación de compuestos orgánicos pueden, sin duda, ser explicados por la acción del radical HO•, un fuerte oxidante que ataca las moléculas orgánicas hasta destruirlas. [1, 2, 3,4]

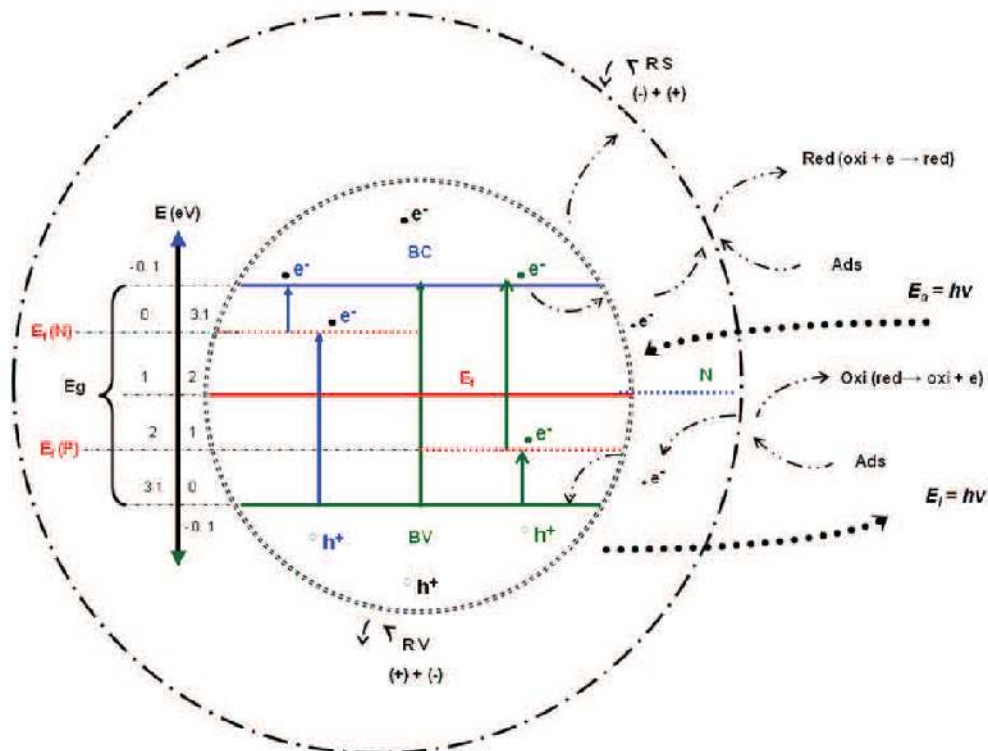


Figura 1.1. Procesos que ocurren en la interfase del semiconductor bajo radiación, donde E_F es la energía de Fermi, E_F (N) línea de desplazamiento de la energía de Fermi en semiconductores tipo N, E_F (P) línea de desplazamiento de la energía de Fermi en semiconductores tipo P, E_g energía de banda prohibida, BC Banda de conducción, BV Banda de valencia, RV Recombinación en el Volumen, RS Recombinación en la superficie, N centro neutro, E_a energía absorbida, E_l energía liberada.

El TiO_2 es el semiconductor más usado en fotocatalisis, debido a que es química y biológicamente inerte, no es tóxico, es estable a corrosión, es abundante y

económico, además posee una E_g de 3.2 eV, puede ser excitado con radiación UV de $\lambda < 387$ nm, contenida en la radiación solar. [5,6]

El dióxido de titanio se presenta en tres fases cristalinas: brookita, anatasa y rutilo. Las estructuras de anatasa y rutilo son octaédricas, la de brookita es ortorrómbica. Los octaedros del rutilo forman cadenas paralelas al eje z donde los átomos de oxígeno comparten una arista con miembros adyacentes a la cadena. **Figura 1.2.**

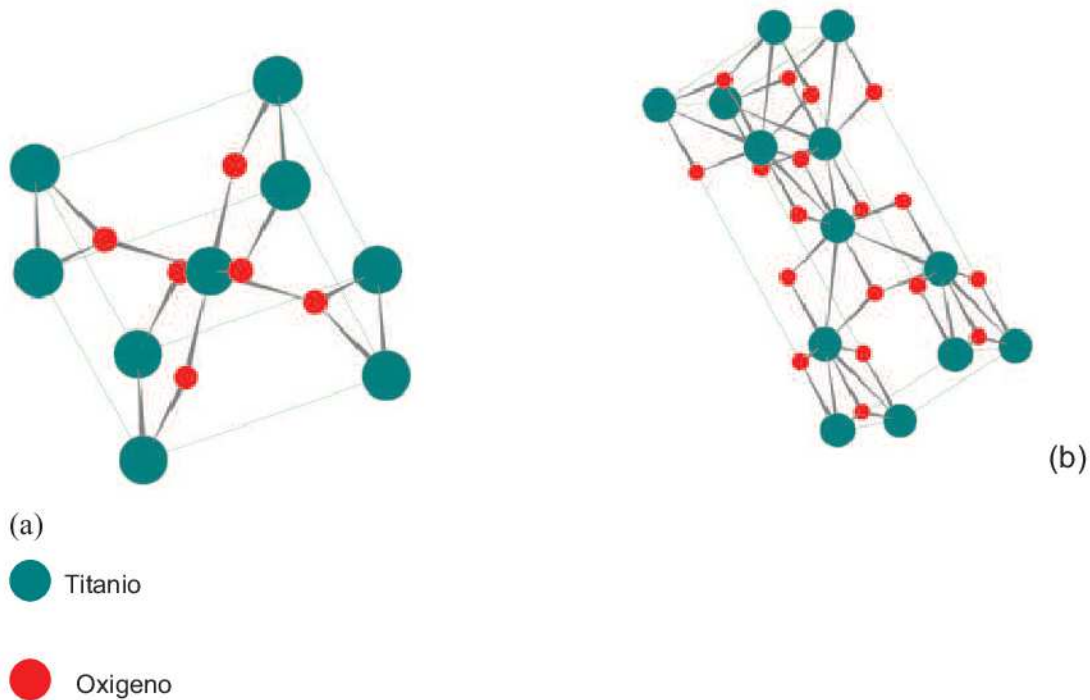


Figura.1.2. Estructuras cristalinas del dióxido de titanio.
(a) Anatasa, (b) Rutilo.

El proceso de síntesis de catalizadores proporciona características físicas y químicas importantes tales como sus propiedades fotocatalíticas y texturales (área específica y porosidad) [7,8]. La estabilidad térmica y resistencia mecánica de TiO_2 se modifican al dopar con metales de valencia menor o mayor a 4^+ , no solo proporciona electrones en exceso sino que también la cantidad de huecos disminuye por debajo del que tenía el semiconductor puro. La causa de esta disminución se debe a que una parte de los electrones libres llena algunos de los

huecos existentes, a este tipo de dopado se le denomina (dopado tipo n). Similarmente, un dopante en un estado de la oxidación más bajo que 4^+ , proporciona portadores positivos, ya que crea huecos que pueden aceptar electrones; por consiguiente son conocidos con el nombre de aceptores, o impurezas del tipo p, al contrario de lo que sucedía antes en el tipo n, en un semiconductor con impurezas de tipo p los portadores que disminuyen son los electrones, en comparación con los que tenía el semiconductor puro. En ambos casos los pares electrón–hueco se modifican y la radiación necesaria para fotoexcitarlo es de menor energía. [9]

La posición de la energía de Fermi (E_F) con respecto a las bandas de valencia y de conducción distingue a los metales de los semiconductores y aislantes, para los primeros, E_F se encuentra dentro de la banda de conducción mientras que para semiconductores y aislantes, cae en la banda de energía prohibida.

La presencia de impurezas donadoras (tipo n) aumenta la densidad de electrones en banda de conducción, los portadores de carga son mayoritariamente electrones, estos electrones en exceso de átomos donadores se ubican en estados localizados con energía, E_d , dichos átomos pueden oxidarse, transfiriendo electrones a la banda de conducción. Análogamente, las impurezas aceptoras (tipo p), desprovistas de electrones, generan niveles localizados vacíos de energía, E_a ; estos átomos pueden reducirse tomando electrones de la banda de valencia y aumentando la densidad de huecos (disminuye la concentración de electrones) en banda de valencia, en semiconductores tipo p los portadores de carga son mayoritariamente huecos [9,10]. **Figura 1.3.**

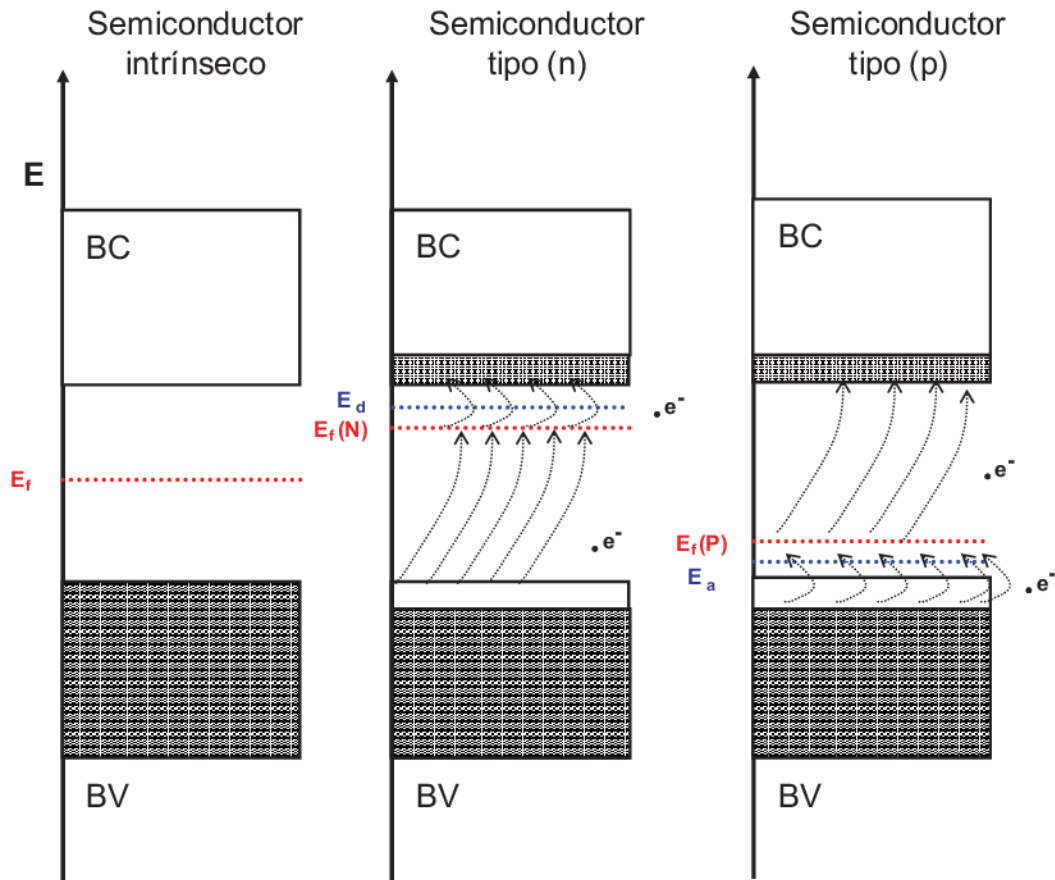


Figura.1.3. Posición del nivel de la energía de Fermi y densidad de estados ocupados para semiconductores tipo n y p.

Las propiedades fotocatalíticas del dióxido de titanio dopado, se modifican por la naturaleza de los iones presente, su concentración y su tamaño de partícula. [11,10]

1.2. JUSTIFICACIÓN

La fotocatalisis ha adquirido importancia debido a su capacidad para degradar compuestos recalcitrantes, siendo el TiO_2 el fotocatalizador con más estudios y aplicaciones en la preservación del medio ambiente. Un inconveniente en el uso de polvo de TiO_2 en reacciones en solución es la dificultad para recuperar el fotocatalizador del medio de reacción [12,13].

Como solución a esta dificultad en el proceso se propone la inmovilización del polvo sobre substratos, para formar láminas delgadas de material fotocatalítico. Uno de los métodos para la formación de láminas delgadas es el método sol-gel, ya que permite modificar los materiales precursores de las láminas delgadas para desarrollar aplicaciones importantes en la preservación del medio ambiente, como son: degradación de desodorantes y compuestos orgánicos volátiles contenidos en el aire, formación de superficies de autolimpieza con aplicación en arquitectura y recipientes para alimentos y hospitales, purificación de agua, eliminación (degradación) de bacterias [12,14]. El desarrollo de biomateriales en base a TiO_2 tiene una amplia aceptación debido a su biocompatibilidad en el cuerpo humano [15].

1.3. ANTECEDENTES

La fotocatálisis consiste en la excitación de un semiconductor por la absorción de radiación ultravioleta o visible. En un medio de reacción acuoso contaminado, el efecto fotocatalítico, permite la degradación de contaminantes orgánicos disueltos [16].

En 1972, Fujishima y Honda, propusieron la descomposición fotocatalítica del H_2O con electrodos de TiO_2 . Este desarrollo marcó el inicio de una nueva era en la fotocatálisis heterogénea y a partir de ese estudio, se han realizado grandes aportaciones para el desarrollo de procesos fundamentales y en mejorar la eficiencia fotocatalítica. [17]

La primera publicación sobre procesos de degradación fotocatalítica de contaminantes en fases tanto acuosa como gaseosa, se debe a Carey y aparece en 1976. [18] A partir de este año se ha desarrollado y fue a mediados de la década de las 80's, cuando las comunidades científicas se preocuparon por los problemas del medio ambiente y plantearon la posibilidad de aplicar procesos fotocatalíticos a la reducción de contaminantes. [19]

A finales de la década de los 90's y principios del 2000 se propusieron aplicaciones específicas y concretas haciendo prometedora esta tecnología, que desarrollada adecuadamente puede ser viable y competitiva. El estudio de los sistemas en fase gaseosa tuvo un comienzo simultáneo al de los sistemas en fase acuosa. Los trabajos de Teichner sobre la oxidación selectiva de moléculas orgánicas presentes en fase gaseosa conformaron el primer estudio de la utilización del TiO_2 como fotocatalizador. [20]

La aplicación de la fotocatálisis para el tratamiento de aire y agua contaminados atrajo la atención de la comunidad científica como una nueva técnica de conservación ambiental. [21,22]. Se han desarrollado muchos catalizadores de TiO_2 , ZnO , WO_3 , SnO_2 , ZrO_2 , CeO_2 que han sido probados para la oxidación fotocatalítica de contaminantes del medio ambiente; se ha encontrado que el TiO_2 es un catalizador muy activo en el proceso de fotodegradación de contaminantes orgánicos; comparado con los catalizadores mencionados anteriormente, ya que posee excelentes propiedades físicas, químicas, hidrofóbicas y fotocatalíticas, es eficaz, fotoestable, reusable, barato, no tóxico y se obtiene con facilidad. [23] El proceso de fotocatálisis basado en TiO_2 demostró ser muy eficaz en la degradación de muchos contaminantes en aire y agua.

El TiO_2 es capaz de degradar:

Tricloro etileno [24], Fenol [10,25], Ácido benzoico [10], Ácido fórmico [11, 26, 27], Alcoholes (metanol, etanol, 1-butanol, 1-propanol) [28], Formaldehído (contaminante del aire) [29], Tolueno [29, 30], O-xileno [27, 31], Ácido maléico [26], Cetonas [32], Pesticidas (aguas contaminadas) [33, 32], e Hidrocarburos como: Benceno, tolueno, Xileno (BTX), Ciclohexano, ciclohexeno (en aire) [34]. Algunas investigaciones recientes registran la degradación fotocatalítica del tricloroetileno en fase gas [35, 36].

Choi, analizó el efecto del dopado de nanopartículas de TiO_2 con 21 metales, logró mejorar, en algunos casos la capacidad oxidativa y reductiva del TiO_2 . El dopado

con Fe^{3+} , Mo^{5+} , Ru^{3+} , Os^{3+} , Re^{5+} , V^{4+} y Rh^{3+} a niveles entre 0,1 y 0,5% incrementó significativamente la fotorreactividad, para la oxidación y la reducción. [37]

La degradación fotocatalítica con TiO_2 es una alternativa a tecnologías convencionales (cloro) de desinfección de agua. La variedad de microorganismos tratados hasta el momento, indica la versatilidad de la técnica fotocatalítica, bacterias, como *Escherichia Coli*, *Lactobacillus acidophilus*, *Streptococcus mutans*, *Streptococcus rattus*, *Streptococcus cricetus*, *Streptococcus sobrinus* AHT, *Deinococcus radiophilus* (que es resistente a los rayos γ y poco atacables por OH), *Serratia marcescens*; levaduras, como *Saccharomyces cerevisiae*; algas, como *Chlorella vulgaris*, hongos y virus como *MS2 fago*, *Bacillus fragilis* y *Poliovirus 1*. [38]

Estudios actuales dirigidos a modificar la energía de activación fotocatalítica del TiO_2 con el objeto de aplicar radiación visible (de menor energía), se basan en la introducción de especies metálicas en la estructura del TiO_2 (dopado) y en la formación de láminas delgadas, monolitos y polvos [21, 25, 39].

Se pretende generar conocimiento para entender y modificar los mecanismos de acción de fotomateriales, en la degradación de contaminantes ambientales orgánicos y biológicos.

El dopado nos permitirá alterar la energía de banda prohibida para hacer más eficiente la actividad de oxido-reducción en la región de la luz visible, la formación de láminas delgadas nos permitirá recubrir superficies para fabricar fotoreactores que hagan el proceso más rápido y eficiente, algunas aplicaciones potenciales son:

- 1-. Problemas de contaminación en atmósferas interiores (oficinas, residencias, naves industriales, estaciones del transporte colectivo (metro), hospitales, autos particulares), tratamientos de olores.

- 2-. Desinfección (agua para consumo humano).
- 3-. Esterilización de materiales quirúrgicos.
- 4-. Elaboración de materiales autolimpiables (ventanas, azulejos).
- 5-. Aguas residuales con contaminantes no biodegradables.
- 6-. Limpieza de áreas blancas en la industria farmacéutica y alimentos.

1.4. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] H. Lin, S. Kumon, H. Kozuka and T. Yoko, *Thin Solid Films*, 315, (1998), 266-272.
- [2] J.M. Herrmann, *Catalysis Today* 53, (1999), 115-129.
- [3] A. Fujishima, T. N. Rao and D.A. Tryk, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1, (2000), 1–21.
- [4] L.A. Dibble and G.B. Raupp, *Environ. Sci. Technology*. Vol. 26 (3), (1992), 492-495.
- [5] I.K. Konstantinou and T.A. Albanis, *Appl. Catal. B* 42, (2003), 319-335.
- [6] D. Dvorannova, V. Brezová, M.Mazúr and M. A. Malati. *Applied Catalysis B, Environmental* 37, (2001), 230-245.
- [7] M. Anpo and M. Takeuchi, *J. Catal.*, 216, (2003), 505-516.
- [8] M. Anpo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 77, (2004), 1427-1442.
- [9] J. Araña, O. González, M. M. Saracho, J.M. Doña Rodríguez., J.A. Herrera Melián and J. Pérez Peña, *Applied Catalysis B: Environmental* 36, (2002), 113-124.
- [10] D. Vione, C. Minero, V. Maurino, M. E. Carlotti, T. Picatotto and E. Pelizzetti, *Applied Catalysis B: Environmental* 58, (2005), 79–88.
- [11] J. Araña, O. González, M. M. Saracho, J.M. Doña Rodríguez, J.A. Herrera Melián and J. Pérez Peña, *Applied Catalysis B: Environmental* 32, (2001), 49–61.
- [12] S.C. Junga, S.J. Kim, N.Imaishi, and Y.I. Cho, *Applied Catalysis B: Environmental* 55, (2005), 253-257.
- [13] B.R. Sankapal and M.Ch. Lux Steiner, A. Ennaoui, *Applied Surface Science* 239, (2005) ,165-170.
- [14] Y. Kowada and T. Ozeki *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 33, (2005), 175–185.
- [15] Y. Wu, K. L. Choy and L. L. Hench, *Applied Surface Science* 247, (2005), 378-383.
- [16] M. Herrera , R. Doña, S. Viera, R. Tello and P. Pérez ,*Chemosfera* (41), (1999), 323-327.
- [17] A. Fujishima and K. Honda, *Nature*. 238, (1972), 37-38.

- [18] J.H. Carey, J. Lawrence .and H.M. Tosine,, *Environ. Contam. Toxicol.*, 16(6), (1976). 697-701.
- [19] A.I.Ekabi and N. Serpone, *J. Phys. Chem.*, 92, (1988), 5726-5731.
- [20] M.O. Abou Helal and W.T. Seeber, *Applied Surface Science* 195, (2002), 53-62.
- [21] Y.K. Kim, E.Y. Kim and C.M. Whang *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 33, (2005), 87–91.
- [22] T. Ohno, T. Tsubota, S. Miyayama, and K. Sayama, *Catalysis Letters* 102, (2005),207-210.
- [33] B. Zielinska and A. W. Morawski, *Applied Catalysis B: Environmental* 55, (2005), 221–226.
- [24] M. Keshmiri , M. Mohseni and T. Troczynski, *Applied Catalysis B: Environmental* 53, (2004), 209–219.
- [25] Z. Wang, W.Cai, X. Hong, X. Zhao, F. Xu and C. Cai *Applied Catalysis B: Environmental* 57, (2005), 223–231.
- [26] Y.C. Oh, X. Li, J. W. Cabbage and W. S. Jenks, *Applied Catalysis B: Environmental* 54, (2004), 105-114.
- [27] J. Zhou, M. Takeuchi, X.S. Zhao, A. K. Ray, and M. Anpo, *Catalysis Letters*, 106, (2006), 67-70.
- [28] J. Araña, J.M. Doña Rodriguez, C. Garriga i Cabo, O. González Díaz, J.A. Herrera Melián and J. Pérez Peña, *Applied Catalysis B: Environmental* 53, (2004), 221-232.
- [29] C.H. Ao, S.C. Lee, J.Z. Yu and J.H. Xu, *Applied Catalysis B: Environmental* 54, (2004), 41-50.
- [30] G. Balasubramanian, D. D. Dionysiou, M. T. Suidan, I. Baudin and J.M. Lainé, *Applied Catalysis B: Environmental* 47, (2004), 73–84.
- [31] S. Suporhina and M.R.De Guire, *Thin Solid Films* 371, (2000), 1-9.
- [32] J. M. Coronado, M. E. Zorn, I. T. Tejedor and M. A. Anderson, *Applied Catalysis B: Environmental* 43, (2003), 329-344.
- [33] A. S. Topalov, D. V. Sojic, D. A. Molnar Gabor, B. F. Abramovic and M. I. Comor, *Applied Catalysis B: Environmental* 54, (2004), 125-133.
- [34] H. Einaga, S. Futamura and T. Ibusuki, *Applied Catalysis B: Environmental* 38, (2002), 215-225.
- [35] F. B. Li and X. Z. Li. *Applied for the Catálisis A*, 226, (2002), 27-35.
- [36] J.M Herrmann, C. Guillard, J. Disdier, C. Lehaut, S. Malato, J. Blanco. *Applied Catálisis B, Envioremental Vol 37*, (2002), 187-196.
- [37] H. Lin, S. Kumon, H. Kozuka and T. Yoko, *Thin Solid Films*, 315, (1998), 266-272.
- [38] K. A. Hughes, B. Lawley, and K. K. Newsham, *Applied and Environmental Microbiology*, 69, (2003), 1488-1491.
- [39] P. Löbmann *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 33, (2005), 275-282

Capítulo 2.

**Métodos de preparación de fotocatalizadores de
Fe-TiO₂
en polvos y láminas delgadas.**

ÍNDICE

RESUMEN	23
2.1. MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE FOTOCATALIZADORES.....	23
2.2. MÉTODO DE FUSIÓN A LA FLAMA DE VERNEUIL.....	23
2.3. MÉTODO DE SULFATO.....	24
2.4. MÉTODO DE OXIDACIÓN DEL $TiCl_4$ EN FASE DE VAPOR.....	24
2.5. MÉTODO SOL- GEL	24
2.5.1. Reacciones	25
2.6. PREPARACIÓN DE LÁMINAS DELGADAS.....	28
2.6.1. Sumergido.....	28
2.6.2. Giratorio.....	30
2.7. BIBLIOGRAFÍA.....	31

RESUMEN

Los métodos de síntesis de fotocatalizadores, permiten modificar la textura y estructura así como sus propiedades físicas y químicas de los materiales obtenidos.

Dentro de los métodos disponibles para obtener fotocatalizadores se encuentra el de química suave (Sol-Gel) que consiste en la obtención de sólidos modificados a partir de las soluciones de síntesis, donde la temperatura es relativamente baja, comparada con la que requieren otros métodos.

Palabras Claves: fotocatalizadores, textura, estructura, propiedades físicas y químicas, sol-gel.

2.1. MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE FOTOCATALIZADORES.

Entre los métodos para sintetizar óxidos metálicos mencionaremos los siguientes:

1. Método de fusión a la flama de Verneuil.
2. Método de sulfato.
3. Método de oxidación del TiCl₄ en fase de vapor.
4. Método sol-gel.

2.2. MÉTODO DE FUSIÓN A LA FLAMA DE VERNEUIL

Consiste en aplicar una flama de hidrógeno-oxígeno, a TiO₂ pulverizado, que se colecta en una cápsula donde se cristaliza.

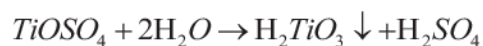
Este método permite la purificación del TiO₂, separando las impurezas en el proceso. La fase cristalina, de los monocristales obtenidos de color azul oscuro, es rutilo [1, 2].

2.3. MÉTODO DE SULFATO.

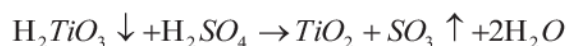
El mineral ilmenita (FeTiO₃) se trata con ácido sulfúrico concentrado a 200 °C con un flujo de aire y agitación, la reacción exotérmica que ocurre, forma sulfato de titanio (TiOSO₄) de acuerdo a:



El sulfato ferroso precipita como FeSO₄·7H₂O y se separa, el sulfato de titanilo, con agua forma ácido metatitanico y precipita.

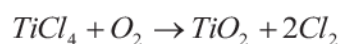


Los productos de la reacción se tratan térmicamente a 950°C, para formar la fase cristalina rutilo del TiO₂. [3]



2.4. MÉTODO DE OXIDACIÓN DEL TiCl₄ EN FASE DE VAPOR.

Se hace pasar un flujo de oxígeno y TiCl₄ en fase vapor, por un tubo de cuarzo a 750 °C. La reacción, en forma continua forma la fase anatasa del TiO₂.



El tubo de reacción es barrido con nitrógeno para eliminar el cloro. [4]

2.5. MÉTODO SOL- GEL

En el proceso sol-gel se forman coloides a partir de alcóxidos, formados por un elemento metálico rodeado de varios ligandos orgánicos. Los alcóxidos se hidrolizan formando intermediarios alcoxi e hidroxil que se condensan para formar el óxido metálico que se utilizará como soporte catalítico, catalizador o

fotocatalizador. En el sistema reaccionante, es posible introducir elementos metálicos adicionales que se incorporan desde el inicio de la reacción, de tal manera que el soporte se forma en presencia del elemento metálico el cual, puede quedar dentro de la red o en la matriz del sólido. El resultado es un material con propiedades fisicoquímicas, texturales y estructurales modificadas.

Ver reacciones en la tesis en la sección 2.5.1.

La formación de TiO₂ por el método sol-gel produce sólidos, en fases cristalinas brookita y anatasa, dependiendo de las condiciones de reacción [5, 6].

La reacción de gelación, se puede catalizar en condiciones ácidas o básicas y consiste en la hidrólisis de alcóxidos mediante una cantidad de agua; el alcóxido hidrolizado se condensa para formar el gel.

El sólido formado se trata térmicamente, los cambios que ocurren en este proceso son: evaporación de agua y solventes, combustión de residuos orgánicos, deshidroxilación y cambios de fase cristalina. [6, 7]

2.5.1. Reacciones

El proceso sol-gel consiste de dos etapas:

- a) Etapa de gelación (hidrólisis y condensación).
- b) Etapa de postgelación.

a) Etapa de gelación

En esta etapa precursores se hidrolizan y condensan para formar un gel. La reacción de hidrólisis ocurre cuando el alcóxido metálico interacciona con agua usando alcohol como solvente.

El mecanismo de reacción para pasar sol a gel, es una sustitución nucleofílica cuando se tiene un catalizador ácido. Sin embargo es difícil separar la reacción de

hidrólisis de la reacción de condensación, ya que ocurren simultáneamente, formando grupos etoxi (-M-OR), grupos hidróxi (-MOH) y grupos metaloxano (-M-O-M-). Las reacciones que suceden en el proceso sol-gel son las siguientes. [8, 9, 10]

HIDRÓLISIS



CONDENSACIÓN



Donde: M = Metal y R = Radical alquil

La reacción de condensación tiene gran influencia sobre la gelación, y dependiendo de las condiciones de gelación, se puede llegar a la precipitación o a la formación del gel. [11, 12]

La gelación se efectúa a reflujo, adicionando agua como reactivo. Sin la participación de agua no podría iniciarse la reacción de hidrólisis. Una hidrólisis incompleta conduce a que los grupos etoxi remanentes reaccionen entre sí formando éter. Las reacciones de hidrólisis y de condensación son muy sensibles a las siguientes variables:

1. pH de reacción.
2. Temperatura de gelación.
3. Volumen de agua adicionado.
4. Tiempo de reacción.
5. Naturaleza del solvente.
6. Orden de adición de los reactivos.

La gelación se puede realizar en medio ácido, neutro o básico. En medio básico se favorece la polimerización y condensación, mientras que en medio ácido la velocidad de hidrólisis aumenta, retardando la condensación.

b) Etapa de posgelación

Posterior a la gelación, el secado y los tratamientos térmicos conducen a la contracción de la red para finalmente formar un xerogel, por efecto de la eliminación de agua y solventes ocluidos en el gel, así como la calcinación de residuos orgánicos y la reorganización textural y estructural del sólido. [13] ver **Figura 2.1.**

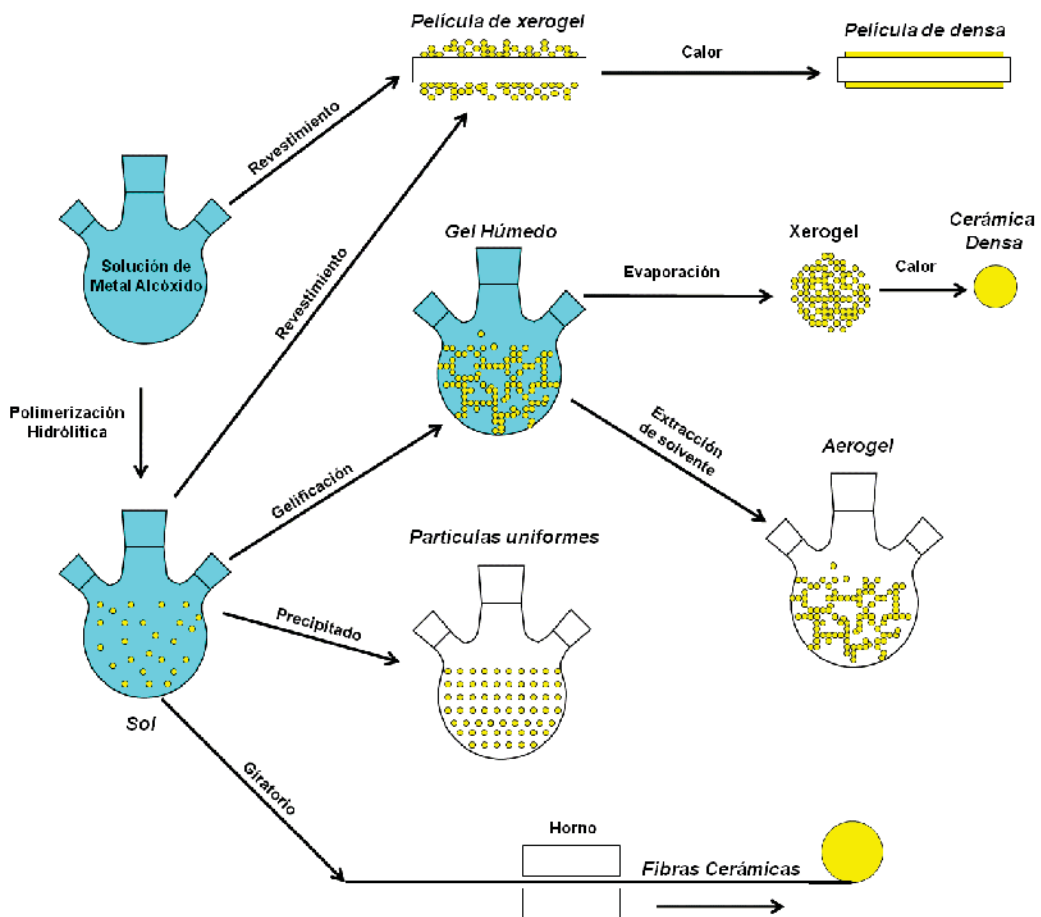


Figura 2.1. Productos de la Tecnología sol-gel

2.6. PREPARACIÓN DE LÁMINAS DELGADAS.

Los métodos de preparación de láminas pueden clasificarse en dos tipos:

Métodos físicos y químicos. En las técnicas físicas (PVD) se parte de un material sólido que se convierte en vapor mediante calentamiento (evaporación) o bombardeo con iones energéticos. El material en forma de vapor termina condensándose sobre la superficie del sustrato en forma de capa delgada. [14]

Las técnicas más relevantes de (PVD) son: la deposición asistida mediante haces de iones o IBAD, y bombardeo catódico o sputtering.

En las técnicas químicas (CVD) se parte directamente de gases (a veces en forma líquida que pasan a estado de vapor) los cuales mediante reacción dan un producto nuevo que se condensa en forma de película delgada sobre el sustrato.

Las técnicas más importantes son: deposición de coloides preformados, la deposición desde la fase líquida (liquid phase deposition), la deposición electroquímica, la precipitación directa sobre el sustrato, el método sol-gel, el baño químico, las monocapas auto ensambladas y las láminas de langmuir-Blodgett. [15, 16]

La preparación de láminas delgadas puede realizarse por diferentes técnicas entre ellas tenemos: el sumergido (Dip-coating), giratorio (Spin-coating) y sumergido en sustratos porosos (Slip-casting). [6]

2.6.1. Sumergido

Se sumerge el sustrato en el sol, se mantiene inmerso durante un tiempo, y luego se extrae a velocidad controlada.

La **Figura 2.2** muestra los procesos que tienen lugar cuando comienza a retirarse un sustrato no poroso. Se forma una capa de líquido asociada a la superficie que cuando emerge del baño, se separa en dos corrientes: una que sigue al sustrato y otra que vuelve al baño. [6]

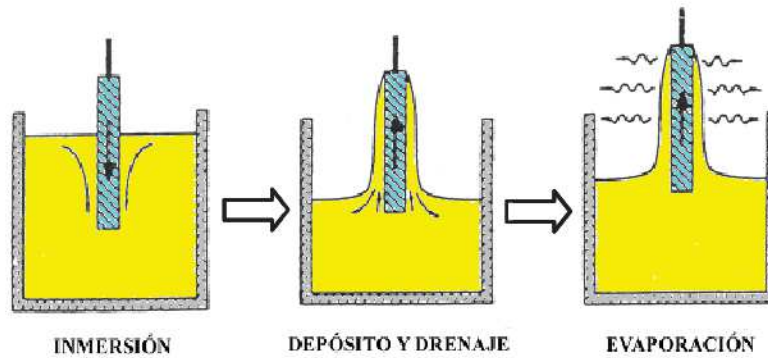


Figura. 2.2. Etapas del proceso de sumergido (dip-coating)

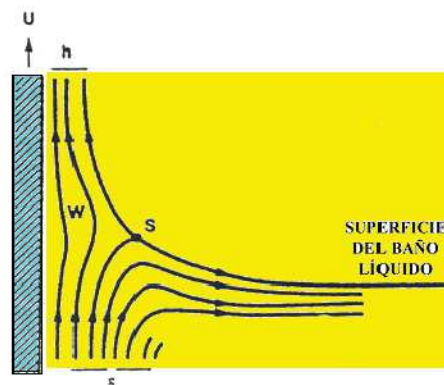


Figura. 2.3. Corrientes del líquido durante la extracción del sustrato.

El espesor de la lámina depende de la altura a la cual se dividen las dos corrientes; esta altura depende a su vez del balance de por lo menos tres fuerzas, la viscosa de arrastre, la de gravedad y la debida a la tensión superficial en el menisco cóncavo. **Figura. 2.3.**

Las láminas obtenidas por este método no tienen un espesor constante, ya que es mayor en la región extraída al final. La incorporación de agentes tenso-activos adecuados al baño, permite mejorar la homogeneidad. [6]

2.6.2. Giratorio

El proceso se divide en cuatro etapas:

i) depósito: se coloca un exceso de sol sobre el substrato en reposo adherido a una plataforma giratoria; *ii)* giro ascendente “spin-up”: al aplicar aceleración y velocidad angular al substrato, el líquido fluye radialmente hacia afuera llevado por la fuerza centrífuga; *iii)* giro descendente “spin-off”: el líquido que llega al borde se elimina en forma de gotas; a medida que la lámina se adelgaza, la velocidad de eliminación del exceso de líquido disminuye porque cuanto más delgada es la lámina mayor es su resistencia a fluir, y porque aumenta la concentración de partículas no volátiles, aumentando la viscosidad; *iv)* evaporación: si bien la evaporación ocurre desde el comienzo del proceso, para solventes poco volátiles la evaporación pasa a ser el principal mecanismo de remoción de líquido y de adelgazamiento de la lámina sólo cuando el giro descendente (spin-off) se hace muy lento. **Figura 2.4** [6].

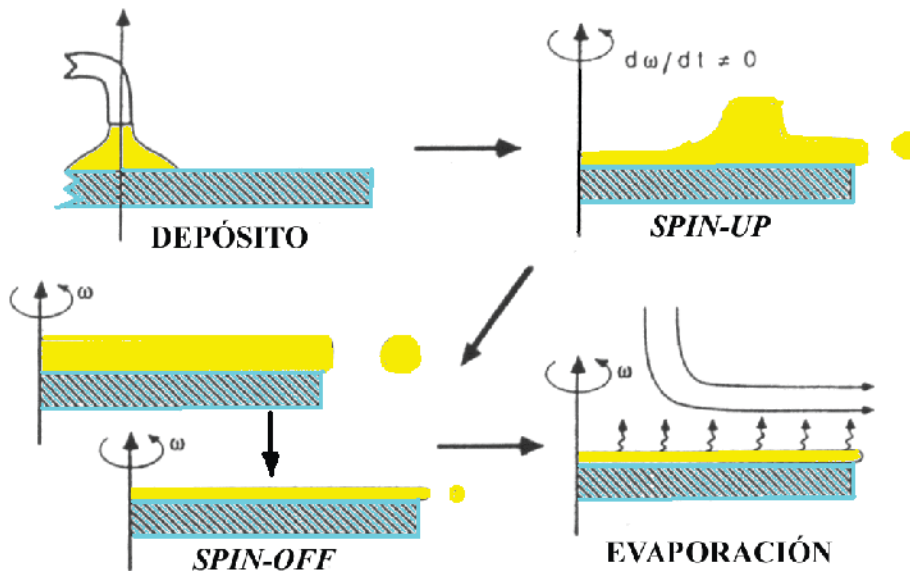


Figura.2.4. Etapas del proceso de Giratorio “spin-coating”.

A diferencia del sumergido (dip-coating), el Giratorio (spin-coating) produce láminas que tienden a la uniformidad. [6]

2.7. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] K. Yanagisawa and J. Ovenstone, *J. Phys. Chem. B.*, 103, (1999), 7781-7787.
- [2] T. Wen, J. Gao, J. Shen and Z. Zhou, *J. Mater. Sci.*, 36, 5923, (2001).
- [3] P.Falaras and A.P. Xagas, *J. Mater. Sci.*, 37, (2002), 3855-3860.
- [4] T. Sugimoto, X. Zhou and A.Muramatsu, *J. Colloid and Int. Sci.*, (2002), 252, 339,
- [5] Z. Ding , X. Hub, P. L. Yueb, G. Q. Lua and P. F. Greenfield, *Catalysis Today* 68, (2001), 173–182.
- [6] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-gel Science*, Academic Press, New York, (1990), 675–702.
- [7] L. Saadoun, J.A. Ayllón, J.Jiménez Becerril, J. Peral, X. Domenèch and R. Rodríguez Clemente, *Mat.Res. Bull.*, 35, (2000), 193-200.
- [8] H. Dislich and *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 10, (6), (1971), 363-380.
- [9] A. J. Bosman and H. J. V. Daal, *Advances in Physics.*, 19, (1970), 1-13.
- [10] B. E. Yoldas, *J. Mat. Sci.*, 12, (1977), 1203-1213.
- [11] D. P. Partiw and B. E. Yoldas, *J. Non-Cryst. Solids.*, 46, (1984), 153-161.
- [12] G. Carturan, V. Gottardi and M. Graziani, *J. Non-Cryst. Solids.*, 29, (1978), 41-48.
- [13] S.P. Mukeherjee, *J. Non-Cryst. Solids.*, 63, (1984), 35-50.
- [14] A.C.Arias, L.S.Roman, T.Kugle, R.Toniolo, M.S.Meruvia and I.A.Hümmelgen, *Tihin Solid Films* 371, (2000), 201-106.
- [15] Y. Kowada and T. Ozeki, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 33, (2005), 175-185.
- [16] G. Q. Liu, Z. G. Jin, X. X. Liu, T. Wang and Z. F. Liu, *J Sol-Gel Sci Techn* 41, (2007), 49.55.

Capítulo 3.

Métodos de caracterización.

ÍNDICE

RESUMEN.	34
3.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	34
3.2. REFLECTANCIA DIFUSA.....	37
3.3. ÁREAS ESPECÍFICAS (BET).	39
3.4. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR-H ₂).	42
3.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) "MATERIALES EN FORMA DE LÁMINAS DELGADAS".....	43
3.6. ACTIVIDAD CATALÍTICA.	46
3.7. BIBLIOGRAFÍA.....	47

RESUMEN.

Se presentan los métodos experimentales de caracterización aplicados en el presente estudio, y se describe brevemente los fundamentos teóricos.

3.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

El fundamento de la difracción de rayos X se basa en el fenómeno conocido como dispersión "scattering" de una radiación X cuando incide sobre la materia. Este fenómeno radica en que parte de la radiación X incidente se desvía de su dirección original por interacción con el material irradiado.

La atenuación de la radiación X al incidir sobre la materia se debe a la dispersión, que consiste en que el fotón incidente es desviado de su dirección original de propagación con igual (dispersión elástica) o menor (dispersión inelástica) energía, por colisión con un electrón. La difracción de rayos X se basa en la dispersión elástica.

Los fenómenos de difracción se producen cada vez que la luz pasa a través de una estructura periódica que posee características que se repiten regularmente. Para que la difracción sea observable la distancia que se repite en la estructura periódica debe ser aproximadamente igual a la longitud de onda de la luz utilizada. Una red cristalina es una estructura periódica tridimensional, en donde la distancia que se repite es aproximadamente 10^{-8} cm, distancia que hay entre átomos. Cuando los rayos X de longitud de onda λ inciden sobre dos planos, paralelos de índices de Miller (hkl), y son difractados en un ángulo q .

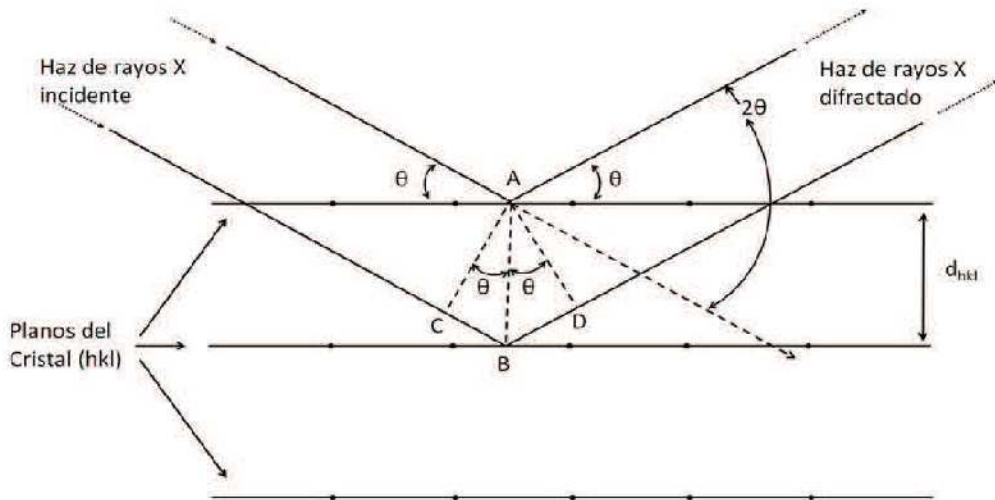


Figura 3.1. Condición necesaria para obtener una intensidad difractada

Las ondas difractadas producirán intensidad máxima en un detector si ambos llegan en fase al detector es decir, si la diferencia entre las trayectorias de los rayos es un número entero de veces la longitud de onda de los rayos X empleados, $n\lambda$, donde n es un número entero. La **Figura 3.1** muestra la condición necesaria para obtener una intensidad difractada máxima donde se observa que la diferencia del recorrido de las dos ondas es $2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen} \theta$, donde d_{hkl} es la distancia entre los dos planos de la familia con índices de Miller (hkl) . Por lo tanto la condición que debe cumplirse para la difracción es la expresada en la ecuación de Bragg:

$$n\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen} \theta$$

La difracción ocurre cuando se cumplen las condiciones de la ecuación de Bragg, por lo tanto la intensidad será máxima para ciertos valores de θ .

La dirección del haz difractado forma un ángulo θ con la superficie de los planos que difractan, es decir, un ángulo 2θ con la dirección de incidencia del haz de rayos X. La dirección del haz incidente y haz difractado forman un plano que es perpendicular a los planos que difractan.

Como en un cristal hay distintas familias de planos, con distintas distancias, existirán también distintas direcciones de difracción. Se dice que el difractograma

es como una huella dactilar de las sustancias cristalinas, debido a que es único el conjunto de distancias de un cristal característico para cada especie cristalina.

De la información que nos proporciona la difracción de rayos X pueden distinguirse dos aspectos claramente diferenciados y complementarios:

Por una parte, la geometría de las direcciones de difracción, que está condicionada únicamente por el tamaño y la forma de la celda unitaria del cristal. Conociendo estas direcciones será posible buscar el sistema cristalino y las dimensiones de la celda unidad. El otro aspecto viene dado por la intensidad de la difracción, que está íntimamente relacionada con la naturaleza de los átomos y con las posiciones que éstos ocupan en la red cristalina, de forma que su medida constituye un procedimiento para obtener información tridimensional acerca de la estructura interna del cristal.

El método de polvos es el más general, algunas de sus aplicaciones son:

1. Identificación de sustancias cristalinas.
2. Evaluación cuantitativa de fases cristalinas.
3. Estudio de soluciones sólidas.
4. Determinación de estructuras.
5. Determinación del tamaño de los cristallitos.
6. Estudios de compuestos y reacciones a alta y baja temperatura.

Los difractogramas muestran la intensidad de los rayos-X difractados como una función del ángulo 2θ y la orientación de la muestra. Las tarjetas clasificadas en el Joint Comité of Powder Diffraction Standard (J.C.P.D.S) permiten la identificación de compuestos de forma rápida. [1, 2, 3]

En la **Figura 3.2** se muestra un esquema de un aparato de difracción de rayos X.



Figura. 3.2 Esquema de un difractor de rayos X SIEMENS D5000

3.2. REFLECTANCIA DIFUSA

La reflectancia difusa permite evaluar propiedades ópticas de superficies de sólidos, por medio de coleccionar con una esfera de integración la radiación que reflejan los materiales en todas direcciones cuando se les hace incidir un haz de radiación UV-Vis. La superficie de las muestras debe ser rugosa de forma que se evite reduzca la reflectancia especular. **Figura 3.3**

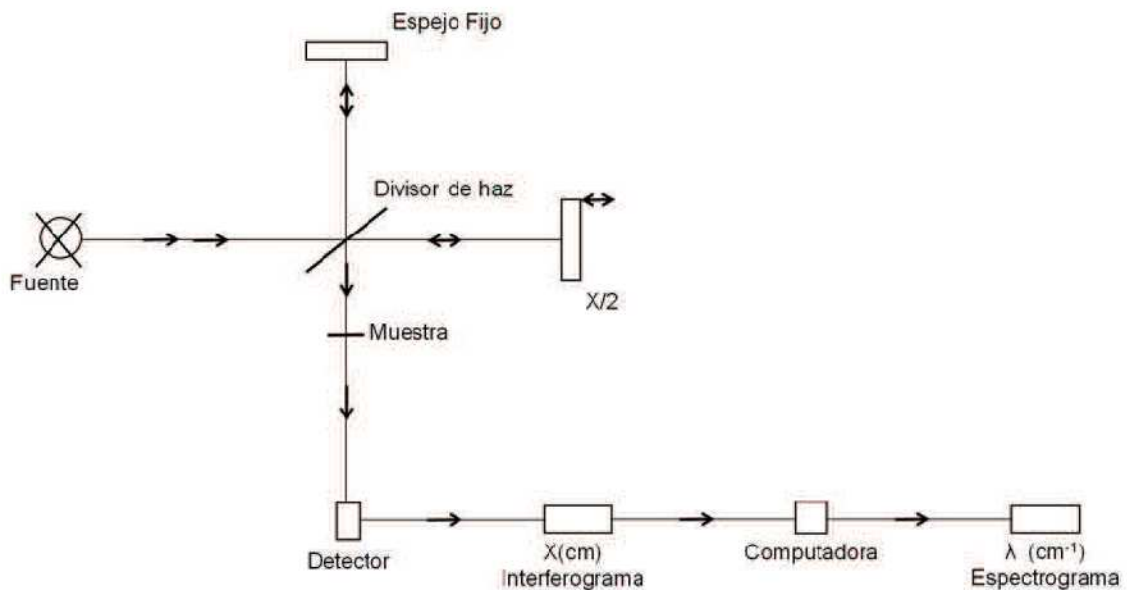


Figura. 3.3. Diagrama simplificado de un espectrómetro por transformada de Fourier.

La intensidad de luz que llega al detector depende del coeficiente de absorción del sólido, α , y del coeficiente de dispersión (scattering) S. En condiciones óptimas, la intensidad de luz que llega al detector es:

$$R = 1 + \frac{K}{S} - \frac{eK^2}{S} + 2\frac{K^{1/2}}{S} \dots\dots (3.1)$$

Donde R es la reflectancia absoluta de la muestra, que es la fracción de radiación incidente que es reflejada, K es un parámetro proporcional a α y S es proporcional a s. Para cada λ hay un par de valores de K y S y el espectro de reflectancia difusa no es estrictamente comparable con el de transmitancia. El parámetro que interesa determinar es K/S:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{\alpha}{S} \dots\dots\dots (3.2)$$

La función $\frac{(1-R)^2}{2R}$ se conoce como función de Kubelka-Munk y usualmente se escribe como f(R). En análisis cuantitativo la ecuación (3.2) puede escribirse en función de la concentración del analito absorbente como:

$$f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{ac}{S} \dots\dots\dots (3.3)$$

Donde (a) es la absorptividad molar y (c) la concentración del analito absorbente. A partir de las ecuaciones anteriores y despreciando la contribución especular a la reflectancia, la fracción α puede ser:

$$f(R) = \frac{\alpha^2}{2(1-\alpha)} \dots\dots\dots (3.4)$$

Aunque se tiene una gran cantidad de fotones, solo son aprovechables aquellos que tengan el cambio de momentum requerido. Cada fotón tiene una energía característica E_p , por consiguiente, para completar la transición del estado inicial al estado final, es emitido o absorbido un fotón, esto está dado por:

$$(h\nu_e) = E_f - E_i + E_p \dots\dots\dots (3.5)$$

$$(h\nu_a) = E_f - E_i - E_p \dots\dots\dots (3.6)$$

Donde: $(h\nu_a)$ Fotón absorbido, $(h\nu_e)$ Fotón emitido

Puesto que la emisión y absorción de fotones son posibles cuando $(\alpha\nu) > E_g + E_p$ el coeficiente de absorción es entonces:

$$(h\nu)\alpha = \alpha_a(h\nu) + \alpha_e(h\nu) \dots\dots\dots (3.7)$$

$$(h\nu)\alpha = A_1(h\nu - E_g)^{m/2} \dots\dots\dots (3.8)$$

Donde $(\alpha\nu)$ es la energía de los fotones y E_g es el valor de la banda prohibida, A_1 es una constante que depende del material.

La ecuación (3.8) es conocida como ecuación de Kubelka Munk.

Transiciones directas: son aquellas en donde el momento del electrón se conserva, se presentan en los metales y ocurren entre los estados ocupados de una banda y los estados desocupados de otra que están por encima del nivel de Fermi.

Transiciones indirectas: tipo de transiciones en las cuales el momento se conserva con la contribución de un cuanto de energía vibracional de la red o **fonón**, ocurren con emisión o con absorción de un fotón con energía E_F

Las transiciones directas son mucho más intensas que las indirectas y sólo se detectan transiciones indirectas en los casos en que las directas están ausentes. Las transiciones indirectas son importantes en los semiconductores pero son totalmente despreciables en metales. [4, 5, 6]

3.3. ÁREAS ESPECÍFICAS (BET).

La adsorción de gases en la superficie y en los poros de sólidos, es un fenómeno en el que intervienen interacciones de masa, energía y cambios de fase. La adsorción física de gases en sólidos aumenta con la disminución de la temperatura y el aumento de la presión. Las isotermas de adsorción desorción,

representan la cantidad de gas adsorbido o desorbido a una temperatura constante en función de la presión de un gas.

El área específica, el diámetro de poro y el volumen de poro son características importantes de los materiales sólidos que se evalúan adsorbiendo nitrógeno en la red porosa de los materiales y aplicando la teoría propuesta por Brunauer Emmet y Teller (BET) (1938)

$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \left[\frac{P}{P_0} \right] \dots\dots\dots (3.9)$$

V_a = Cantidad de gas adsorbido a la presión P.

V_m = Cantidad de gas adsorbido cuando se forma la monocapa.

P_0 = Presión de saturación del gas.

C = Constante.

El área específica de sólidos se evalúa con el método BET, que asume que un gas se adsorbe a baja temperatura sobre la superficie disponible de un sólido formando capas múltiples. Se desgasifica la muestra con un programa de temperatura y vacío a la temperatura del nitrógeno líquido (77 °K) se adsorbe nitrógeno en fase gas. De la presión relativa (P/Po) y el volumen adsorbido, se obtiene la isoterma de adsorción [7]. **Figura 3.4.**



Figura. 3.4. ASAP 2000 Micrometrics para determinar áreas.

Tipos de isothermas de adsorción

La isoterma de depende de la estructura porosa del material, de acuerdo con la IUPAC clasifica 6 tipos.

La Isotermas **Tipo I** es características de los sólidos microporosos. Debido a las dimensiones tan pequeñas de los poros que conforman a estos materiales, los potenciales de interacción adsorbente-adsorbato son muy fuertes, de tal manera que a muy bajas presiones prácticamente todos los poros que conforman al adsorbente se encuentran llenos de condensado capilar, generalmente el incremento posterior de presión no causa un incremento apreciable en la cantidad adsorbida. Las isothermas **Tipo II** reversibles (con respecto a los procesos de adsorción y desorción) están asociadas con materiales no porosos o macroporosos; la característica principal de este tipo de isothermas es la formación de lo que se denomina monocapa, término asociado con el recubrimiento completo de una sola capa de adsorbato sobre toda la superficie del adsorbente; el incremento posterior de la presión de vapor conlleva a la formación de lo que se denomina multicapa. Se admite frecuentemente que el punto B, al principio de la parte central casi lineal de la isoterma ("rodilla"), señala el momento aproximado en que el recubrimiento de la monocapa es completo y comienza la formación de la multicapa. Las isothermas **Tipo III**, la característica más relevante es que las interacciones adsorbente-adsorbato son muy débiles. Las isothermas **Tipo IV**, están asociadas con materiales mesoporosos y su característica más importante es la presencia de un ciclo de histéresis asociado con los fenómenos irreversibles de la condensación y evaporación capilares dentro de los poros del adsorbato. La parte inicial de este tipo de isothermas se atribuye a la adsorción en monocapa-multicapa, ya que sigue la misma forma que la correspondiente a una isoterma **Tipo II**. La isoterma **Tipo V** es poco frecuente, se parece al **Tipo III** en que la interacción adsorbente-adsorbato es débil. En las isothermas **Tipo VI**, aparecen escalones causados por sistemas de adsorción constituidos por superficies energéticamente homogéneas y adsorbibles. La adsorción escalonada sobre una superficie uniforme no porosa

permite ver la formación secuencial de la monocapa y las multicapas posteriores.

Figura 3.5

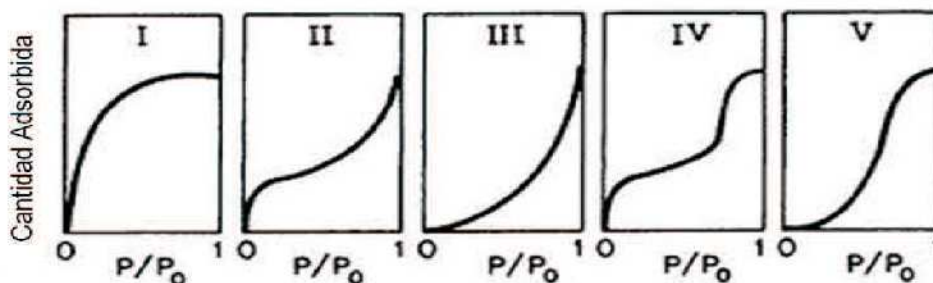


Figura 3.5 Clasificación IUPAC para los seis tipos de isothermas de adsorción.

Tipos de histéresis

El ciclo de histéresis **H1** está asociado con sólidos constituidos por glóbulos aglomerados uniformes. El **Tipo H2** está asociado con poros con forma de tintero (una cavidad amplia rodeada de estrecheces o cuellos) y en la cual se presenta el efecto de bloqueo de poros. El **Tipo H3** pertenece al tipo de sólidos constituidos por partículas en forma de placas, dando origen a los poros entre placas paralelas. El **Tipo H4** es característico de sólidos cuyas partículas presentan microporos, muchas veces en forma de poros entre ranuras. **Figura 3.6.**

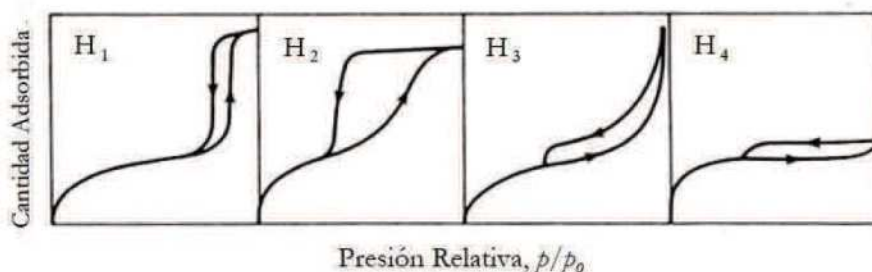


Figura 3.6. Clasificación de los distintos tipos de lazos de histéresis según la IUPAC

3.4. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR-H₂).

La reducción a temperatura programada permite estudiar el proceso de reducción de especies reducibles en sólido. La reducción se realiza haciendo pasar una corriente de H₂ sobre la muestra, calentándola con un programa de temperatura;

la señal que se representa es el hidrógeno consumido por las especies que se reducen.

La TPR es interesante cuando el tipo de materiales a caracterizar son óxidos que se quieren reducir para obtener el correspondiente metal, que es la fase activa de un catalizador. Esta técnica nos permite conocer el grado de reducción en el catalizador, así como nos aportará información sobre las propiedades superficiales y reducibilidad del precursor catalítico.

Los datos obtenidos nos permiten entender el comportamiento catalítico ya que este es consecuencia de las características superficiales y éstas dependen de las propiedades del óxido precursor del metal, si bien el procedimiento de reducción puede modificar las características superficiales y morfológicas. Ver **Figura. 3.7.**



Figura. 3.7. Equipo TPD/TPR 2900 Para determinar sitios ácidos y básicos.

3.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) “MATERIALES EN FORMA DE LÁMINAS DELGADAS”.

El microscopio es un instrumento capaz de ampliar las imágenes de objetos que son demasiado pequeños para ser observados a simple vista.

El microscopio electrónico de barrido SEM es el mejor método adaptado al estudio de la morfología de las superficies, suministrando información de relieve, textura,

tamaño y forma de grano. A diferencia de un microscopio óptico que utiliza fotones del espectro visible, la imagen entregada por el SEM se genera por la interacción de un haz de electrones que "barre" un área determinada sobre la superficie de la muestra.

El poder de resolución de un microscopio está dado aproximadamente por la mitad de la longitud de onda empleada para formar la imagen. El intervalo de longitudes de onda de la luz visible (microscopio óptico) comienza alrededor de 400 nm hasta los 700 nm, por lo tanto, para aumentar el poder de resolución de un microscopio es indispensable disminuir el valor de λ , este es el motivo por el cual el microscopio electrónico ilumina la muestra no con luz, sino con electrones. Gracias a esto se logran aumentos notablemente mayores.

En el microscopio electrónico, la imagen se obtiene rastreando la superficie de la muestra con un haz electrónico. Este haz de electrones incide sobre la muestra e interactúa con los átomos de dicha muestra, gracias a esto se generan señales que son captadas por alguno de los detectores del microscopio.

El microscopio electrónico está formado básicamente por tres partes:

- *Fuente de electrones que ilumina la muestra (objeto).*

El haz de electrones que incide sobre la muestra es generado por un filamento de tungsteno.

- *Lentes electromagnéticas (convergentes) que dirigen el haz de electrones hacia la muestra.*

Las lentes electromagnéticas son las encargadas de enfocar el haz de electrones, las cuales se componen esencialmente de un conjunto de placas mantenidas a un diferente potencial, esta diferencia, acelera el haz de electrones. Estas placas tienen un orificio en el centro por donde pasan los electrones y la curvatura del campo eléctrico que se genera permite el enfoque de la imagen.

- *Sistema que capta e interpreta la imagen.*

Depende de la muestra y del tipo de análisis que se quiera realizar.

Los detectores del microscopio electrónico son:

a) **Detector de electrones secundarios** (SEI: Secondary Electron Image), éste se utiliza para obtener imágenes de alta resolución.

b) **Detector de electrones retrodispersados** (BEI : Backscattered Electron Image), este detector permite obtener imágenes de composición y topografía de la superficie.

c) **Detector de energía dispersiva** (EDS: Energy Dispersive Spectrometer), este detector captura los rayos X generados por la muestra, lo que permite obtener mediante un software la composición elemental de la muestra.

Los análisis en el microscopio electrónico se pueden realizar en alto vacío o en presión variable.

Es importante tener en cuenta, que sí se trabaja en presión variable muchos de los electrones del haz que deberían llegar a la muestra son desviados por las moléculas de aire, lo que conlleva a una menor calidad de imagen a magnificaciones mayores, para obtener una mayor amplificación de la imagen, se debe trabajar en alto vacío y así poder obtener un haz uniforme de electrones. Para poder trabajar en vacío es necesario que la muestra sea conductora, sino es así, se puede metalizar la muestra, con un baño de oro. **Figura 3.8.** [8]



Figura 3.8. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

3.6. ACTIVIDAD CATALÍTICA.

La evaluación catalítica permite verificar la capacidad de los catalizadores; la comparación principal de los catalizadores son: actividad, selectividad y estabilidad, esto consecuentemente favorece la eliminación de los fotocatalizadores que no presentan características apropiadas para su uso.

El uso de reacciones modelo nos permite ir más allá del simple estudio del catalizador. Sus sitios activos superficiales pueden ser definidos y esto conlleva a poder descubrir porque un sólido es mejor fotocatalizador que otro. Para obtener estos resultados, las propiedades de estos sitios naturaleza, disposición espacial y fuerza deben de ser conocidas.

En este trabajo se usa como reacción modelo la degradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético y la muerte de *E. coli* en medio LB. **Figura 3.9.**



Figura 3.9. Fotorreactor para utilizado en las pruebas de actividad.

3.7. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] W. Clegg, A. J. Blake, R. O. Goul and P. Main, *Crystal Structure Analysis*, Oxford University Press, (2001), 1130-1141.
- [2] C. Giacovazzo (Ed.), *Fundamentals of Crystallography*, 2^a ed., Oxford University Press, (2002), 142-160.
- [3] C. Hammond, *The Basics of Crystallography and Diffraction*, 2^a ed., Oxford University Press, (2001), 686-697.
- [4] P. Kubelka. F. A. Munk, *Z. Tech. Phys.* 12, (1931), 593-601.
- [5] R. S. Hunter and R. W. Warold. *The measurement of the appearance* 2nd edition. John Wiley & Sons, New York. (1987), 142-150.
- [6] H. R. Davidson and H. Hemmendinger. Color prediction using the two-constant turbid-media theory. *J. Opt. Soc. Am.* 56(8), (1966), 1102-1109.
- [7] J. M. Smith, *Ingeniería de la Cinética Química.*, Cap. 8, Ed. C.E.C.S.A. (1995), 554 – 557.
- [8] Y. A. Kasumov and I. I. Khodos, *Applied Physics Letters* 89, (2006), 013902-013120.

Capítulo 4.

“Resultados”

Síntesis y caracterización de fotocatalizadores de Fe-TiO₂: Evaluación fotocatalítica en la degradación de ácido 2,4- Diclorofenoxiacético.

ÍNDICE

RESUMEN.	50
4.1.INTRODUCCIÓN	50
4.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	51
4.2.1. Difracción de rayos-X.	52
4.2.2. Cálculo de la energía de banda prohibida. (Eg).	53
4.2.3. Adsorción de nitrógeno, áreas específicas (BET).	55
4.2.4. Reducción a temperatura programada (TPR-H ₂).	58
4.2.5. Actividad fotocatalítica, degradación del ácido 2,4- diclorofenoxiacético (ácido 2,4-D).....	60
4.2.5.1.Modelo cinético:	62
4.3. BIBLIOGRAFÍA.	64

RESUMEN.

Se prepararon fotocatalizadores de TiO₂ 0.01, 0.1, 1.0, 3.0, 5.0 y 10.0, a pH 3 por el método, sol-gel y se trataron térmicamente a 400 °C y 800 °C.

Los materiales obtenidos se caracterizaron por:

Difracción de rayos X (DRX): las fases cristalina presentes fueron anatasa y rutilo.

Espectroscopia UV-Vis: la energía de banda prohibida (E_g) calculada por el método de Kubelka-Munk, disminuye con el aumento del contenido de Fe.

Área específica (BET): Disminuye por efecto de la calcinación a 800 °C.

La reducción a temperatura programada (TPR-H₂) muestra el consumo de hidrógeno por las especies reducibles en función de la temperatura.

La Actividad fotocatalítica se evaluó con la reacción de degradación de ácido 2,4-diclorofenoxiacético.

Palabras Claves: Rayos X, Kubelka-Munk, BET, ácido 2,4-Diclorofenoxiacético.

4.1. INTRODUCCIÓN.

La creciente contaminación del medio ambiente unido a la viabilidad técnica y económica, han contribuido al desarrollo de aplicaciones basadas en el aprovechamiento de la energía solar.

Una de las aplicaciones importantes es la fotocatálisis heterogénea [1, 2, 3, 4]. La remoción y eliminación de contaminantes de aguas residuales de procesos industriales es de interés mundial, algunos métodos empleados para este fin son: digestión biológica, oxidación química o adsorción en carbón activado. [5, 6]

Entre la gran variedad de contaminantes los compuestos organoclorados son notables, ya que existen estudios que los clasifican como altamente cancerígenos además afectan los sistemas inmunológicos, reproductivos y nerviosos. [7] Las aguas que contienen estos compuestos reciben tratamiento de residuos peligrosos, ya que es una fuente de

sustancias tóxicas para los seres vivos y el medio ambiente. Los compuestos organoclorados son muy estables y difícilmente biodegradables, por lo que se les llama compuestos orgánicos persistentes (COP). Estos compuestos son liposolubles, por lo tanto se acumulan en el tejido graso de los seres vivos, los efectos bioacumulativos se muestran al aumentar la concentración al ascender en la cadena trófica. [7]

Los más abundantes son: Clorofenoles [8, 9, 10], Tricloroetileno [11, 12] y tetracloroetileno, Tetraclorometano y cloroformo [13], 1,2-Dicloroetano, Triclorobenceno, Hexaclorobutadieno [14].

El ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) es uno de los herbicidas más utilizados en México para el control de maleza en las presas que sirven como suministro de agua para las plantas potabilizadoras, en la agricultura (cultivos de arroz, avena, caña de azúcar, centeno, espárrago, maíz, trigo y sorgo) y para el control de hierbas acuáticas en lagunas. Este herbicida, por ser moderadamente hidrosolubles, se introduce en las aguas superficiales y subterráneas por el drenado natural de los suelos debido a las lluvias o por infiltración. [7] Aunque está clasificado como moderadamente tóxico, el estudio de su ciclo en el agua muestra una gran persistencia debida a la baja actividad de biodegradación para este contaminante.

4.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se prepararon catalizadores de Fe-TiO₂ por el método sol-gel de la forma siguiente: Se colocaron en un reactor 39 mL de etanol con agitación magnética, se adicionaron 39 mL de etóxido de titanio $Ti(OC_2H_5)_4$, se adicionó gota a gota una solución de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ para obtener materiales con 5.0 % p/p de Fe, el pH final de la solución se ajustó con HCl a 3; el mismo procedimiento se siguió para obtener materiales con contenidos de Fe de 0.01, 0.1, 1.0, 3.0, y 10.0 % p/p.

Las especies reaccionantes se condensan para formar el material sólido resultante. En la etapa final el material se filtró y lavó con agua destilada; se seco a 100 °C, una parte se calcinó a 400 °C y otra a 800 °C.

Las muestras de polvos obtenidas de la síntesis se etiquetaron como: Fe-TiO₂ 3, Fe-TiO₂ 5 según el porcentaje de Fe, se adicionó un asterisco (*) a las muestras calcinadas a 400 °C y dos asteriscos a las muestras tratadas a 800 °C (**), **Tabla 4.1.**

Tabla 4.1. Nomenclatura utilizada para la designación de los catalizadores.

MUESTRA	
Fe-TiO ₂ 0 *	Fe-TiO ₂ 0 **
Fe-TiO ₂ 0.01 *	Fe-TiO ₂ 0.01 **
Fe-TiO ₂ 0.1 *	Fe-TiO ₂ 0.1 **
Fe-TiO ₂ 1 *	Fe-TiO ₂ 1 **
Fe-TiO ₂ 3 *	Fe-TiO ₂ 3 **
Fe-TiO ₂ 5 *	Fe-TiO ₂ 5 **
Fe-TiO ₂ 10 *	Fe-TiO ₂ 10 **

4.2.1. Difracción de rayos-X.

La **Figura 4.1** presenta los difractogramas de rayos X de los catalizadores tratados térmicamente a 400 °C, los patrones de difracción corresponden a la fase cristalina anatasa con su señal más intensa en $2\theta = 25.2^\circ$.

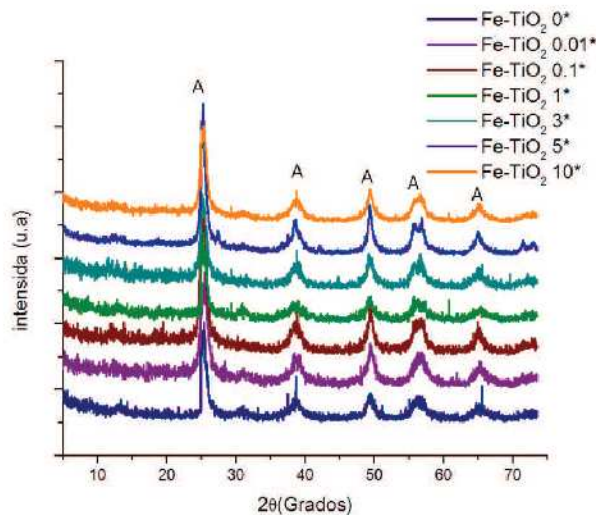


Figura 4.1. Difractogramas de rayos X de las muestras tratadas a 400 °C.

La **Figura 4.2** muestra los difractogramas de rayos X de los catalizadores calcinados a 800 °C, los patrones de difracción corresponden a la fase cristalina rutilo con su señal más intensa en $2\theta = 27.2^\circ$.

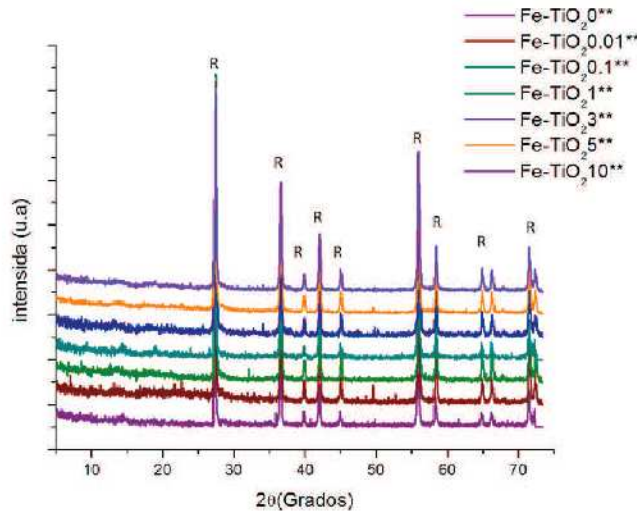


Figura 4.2. Difractogramas de rayos X de las muestras tratadas a 800 °C.

4.2.2. Cálculo de la energía de banda prohibida. (E_g).

La reflectancia especular corresponde a radiación reflejada por la superficie de un sólido cristalino, no aporta información relevante, sin embargo la reflectancia difusa, corresponde a radiación que es absorbida por el material y emerge tras dispersión múltiple. Predomina en materiales débilmente absorbentes, a la longitud de onda incidente y cuando la penetración de la radiación es grande, por comparación con la longitud de onda. Una esfera integradora recubierta en su interior por una capa de material con alta reflexión aumenta la fracción de reflexión difusa que alcanza el detector (30-50%), y el espectro se evalúa con referencia una muestra sin absorción significativa. [15, 16, 17].

Debido a su complejidad se han propuesto tratamientos semi-empíricos de los datos, tales como la función de Kubelka-Munk $(\alpha hv)^{1/2}$.

La **Figura 4.3** muestra los espectros de absorbancia UV-Vis (reflectancia Difusa) de las muestras Fe-TiO₂ 3*, Fe-TiO₂ 3**, Fe-TiO₂ 5*, Fe-TiO₂ 5**, dicha gráfica presenta la

absorbancia por la energía de la luz incidente en función de la misma energía, considerando la **ecuación 4.1** para el modelo de transiciones indirectas.

$$(h\nu)\alpha = A_1(h\nu - E_g)^{m/2} \dots\dots\dots(4.1)$$

Donde $h\nu$ es la energía del fotón, A_1 es un parámetro independiente de la energía del fotón para las transiciones respectivas, y E_g es la energía del ancho de banda prohibida y m es un valor que depende del tipo de transición del semiconductor; $m= 1$ transición directa permitida, $m= 3$ transición directa prohibida, $m=4$ transición indirecta permitida, $m = 6$ transición indirecta prohibida. Para el TiO₂, $m=4$ y se obtienen la **ecuación 4.2**. [18]

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = A_1(h\nu - E_g) \dots\dots\dots(4.2)$$

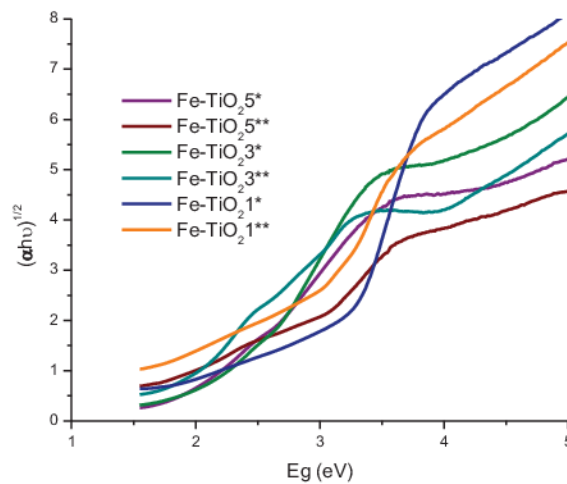


Figura 4.3. Espectro de absorción.

La energía de banda prohibida se determinó extrapolando con una línea el ascenso de absorción hacia el eje de energía. Ver **Figura 4.4**.

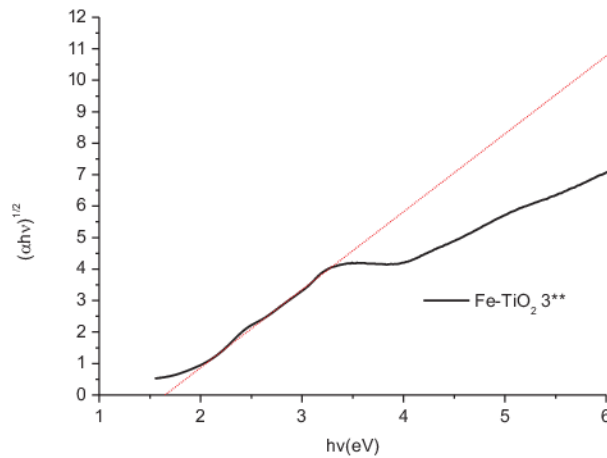


Figura 4.4. Función Kubelka-Munk en función de la energía. Obtención de la energía de la banda prohibida.

Las **Tablas 4.2 y 4.3** muestran los valores de E_g ; la disminución se debe al incremento de la concentración de Fe, y a la temperatura de estabilización 400 °C y 800 °C para anatasa y rutilo respectivamente.

4.2.3. Adsorción de nitrógeno, área específica (BET).

La obtención del área específica y porosidad, se realiza con el método BET, éste se basa en isothermas de adsorción de N₂ sobre un sólido en condiciones de equilibrio termodinámico. El área superficial y la distribución de tamaño de poro son propiedades modificadas por las condiciones de síntesis.

La **Figura 4.5.a** muestra las isothermas de adsorción de nitrógeno para los catalizadores Fe-TiO₂ 0 *, Fe-TiO₂ 0.1 *, Fe-TiO₂ 0.01 *, Fe-TiO₂ 1 *, Fe-TiO₂ 3 *, Fe-TiO₂ 5 * y Fe-TiO₂ 10 *. Las isothermas de los catalizadores Fe-TiO₂ 0 *, Fe-TiO₂ 1 *, Fe-TiO₂ 3 *, Fe-TiO₂ 5 * y Fe-TiO₂ 10 *, corresponden al **Tipo IV** de acuerdo a la clasificación IUPAC [19] representativa de los sólidos mesoporosos que poseen como características una adsorción en multicapas, el punto de inflexión de la isoterma ocurre cuando se completa la monocapa.

Los materiales Fe-TiO₂ 0.1 * y Fe-TiO₂ 0.01 * presentan Isotermas **Tipo II** que es indicativo de una adsorción física en multicapas, el rápido ascenso inicial corresponde a la formación de la primera capa que tiene en este caso una constante de formación mayor que para el resto de capas (la entalpía de formación de la primera capa es más negativa que para el resto de capas); al seguir aumentando la presión se forma la segunda capa de moléculas adsorbidas, seguida de otras más.

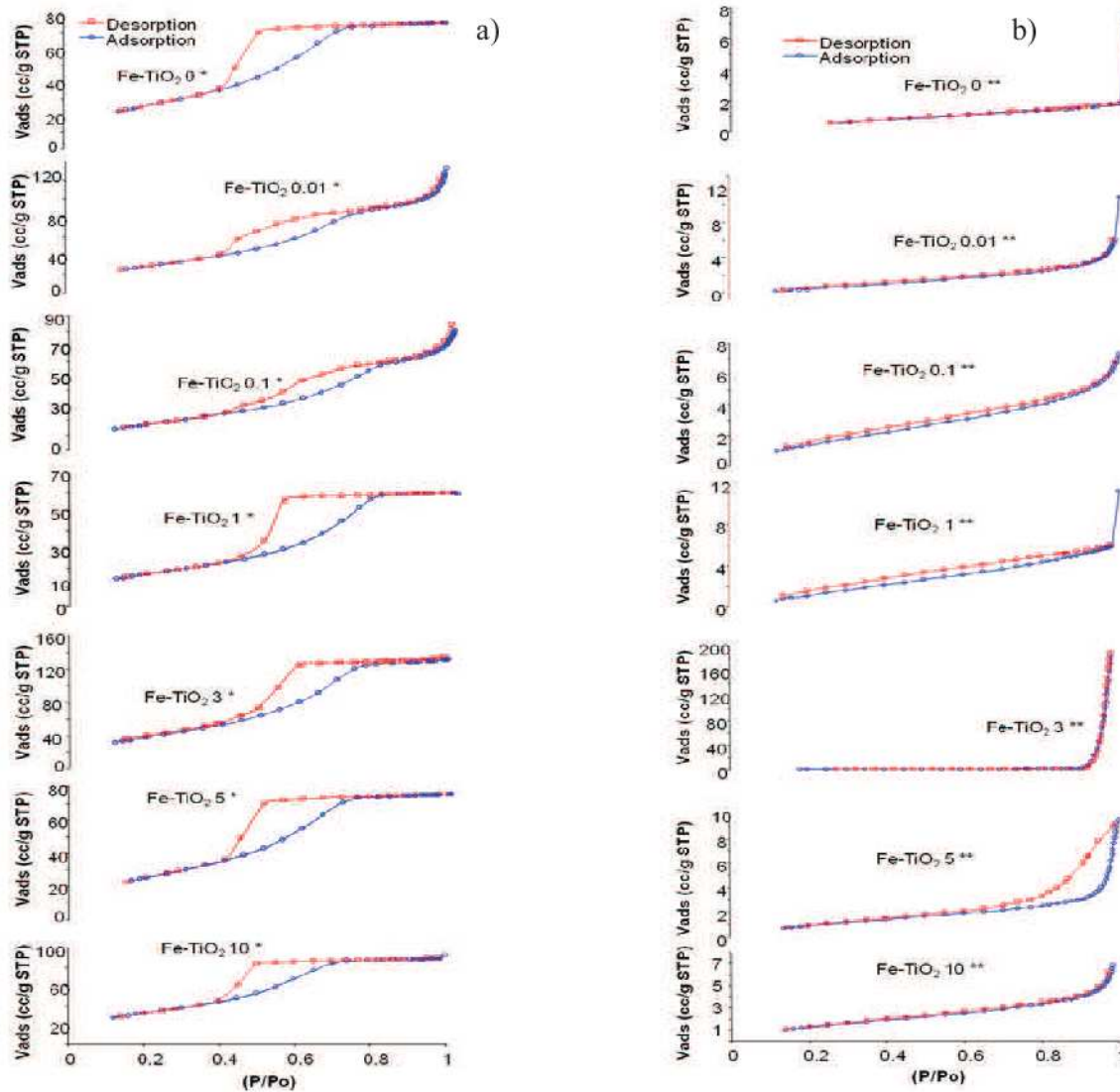
Las isotermas correspondientes a Fe-TiO₂ 0 *, Fe-TiO₂ 0.1 *, Fe-TiO₂ 0.01 *, Fe-TiO₂ 1 *, Fe-TiO₂ 3 *, Fe-TiO₂ 5 * y Fe-TiO₂ 10 * presentan dos lazos de histéresis (**Tipo H3 y H2**), que indican dos tipos de poro, uno con forma de rejillas o poros interplanares y otro a poros tipo cuello de botella.

Las **Figura 4.5.b** presenta isotermas de los catalizadores Fe-TiO₂ 0 **, Fe-TiO₂ 0.1 **, Fe-TiO₂ 0.01 **, Fe-TiO₂ 1 **, Fe-TiO₂ 3 **, Fe-TiO₂ 5 ** y Fe-TiO₂ 10**, en las que no se observan puntos de inflexión por lo que no se puede ver la formación de la monocapa

de adsorbato sobre el adsorbente, estas isotermas son de **Tipo III** que son características de sólidos no porosos o macroporosos, además presentan valores mayores $P/P_0 = 0.8$ que indica una rápida condensación de adsorbato debido a las interacciones adsorbato-adsorbato.

Los catalizadores Fe-TiO₂ 0 **, Fe-TiO₂ 1 **, Fe-TiO₂ 3 ** y Fe-TiO₂ 5 ** presentan histéresis **Tipo H3**, este tipo es característico de capilares en forma de lámina de anchuras variable y de cuña, abiertos por los dos lados.

Los materiales Fe-TiO₂ 0.01 **, Fe-TiO₂ 0.1 ** y Fe-TiO₂ 10 **: presentan una histéresis **Tipo H2** que es característica para poros en forma de bote de tinta con cuerpos grandes y radios efectivos variables y cuellos pequeños y estrechos.



Grafica 4.5. Isothermas de nitrógeno de adsorción/desorción de los fotocatalizadores estudiados.

La **Tabla 4.2** presenta el área específica, diámetro de poro promedio y la fase cristalina de los catalizadores tratados térmicamente a 400 °C, que es la temperatura de estabilización de la fase cristalina anatasa; el diámetro de poro promedio permanece constante, el área específica del material sin hierro tiene un valor de 67 m²/g, la adición de hierro modifica las condiciones de gelación y se incrementa el área a 98 m²/g cuando el contenido de hierro es de 0.01 % al aumentar la concentración de hierro el área específica disminuye, **Tabla 4.2**, el comportamiento observado se atribuye a la presencia de hierro que evita la sinterización.

Tabla 4.2. Textura y estructura del TiO₂ dopado con Fe a 400 °C.

Muestra	Área BET (m ² /g)	Diámetro de Poro promedio (nm)	Fase Cristalina	Eg (eV)	(nm)
Fe-TiO ₂ 0*	67	99	Anatasa	2.8	467
Fe-TiO ₂ 0.01*	98	98	Anatasa	2.9	450
Fe-TiO ₂ 0.1*	99	98	Anatasa	2.9	450
Fe-TiO ₂ 1*	96	98	Anatasa	3	435
Fe-TiO ₂ 3*	79	99	Anatasa	2.2	595
Fe-TiO ₂ 5*	80	98	Anatasa	1.5	801
Fe-TiO ₂ 10*	85	98	Anatasa	1.3	840

La **Tabla 4.3** muestra el área BET, el diámetro de poro promedio y fase cristalina de los catalizadores tratados térmicamente a 800 °C, a esta temperatura la fase cristalina presente es rutilo, el área específica disminuye debido a que el material se sinteriza por efecto del tratamiento térmico, el diámetro de poro promedio permanece constante.

Tabla 4.3 Textura y estructura del TiO₂ dopado con Fe a 800 °C.

Muestra	Área BET (m ² /g)	Diámetro de Poro promedio (nm)	fase cristalina	Eg (eV)	(nm)
Fe-TiO ₂ 0**	3.6	100	Rutilo	2.7	484
Fe-TiO ₂ 0.01**	4.4	99	Rutilo	2.7	484
Fe-TiO ₂ 0.1**	2.5	99	Rutilo	2.7	4.84
Fe-TiO ₂ 1**	1.3	99	Rutilo	2.7	484
Fe-TiO ₂ 3**	1	100	Rutilo	1.5	877
Fe-TiO ₂ 5**	3	98	Rutilo	1	1207
Fe-TiO ₂ 10**	5	99	Rutilo	1	1247

4.2.4. Reducción a temperatura programada (TPR-H₂).

La **Figura 4.6** muestra los termogramas de reducción de los catalizadores con fase cristalina anatasa, La intensidad de los picos de reducción aumenta de forma proporcional al contenido de hierro en los materiales **Tabla 4.4**.

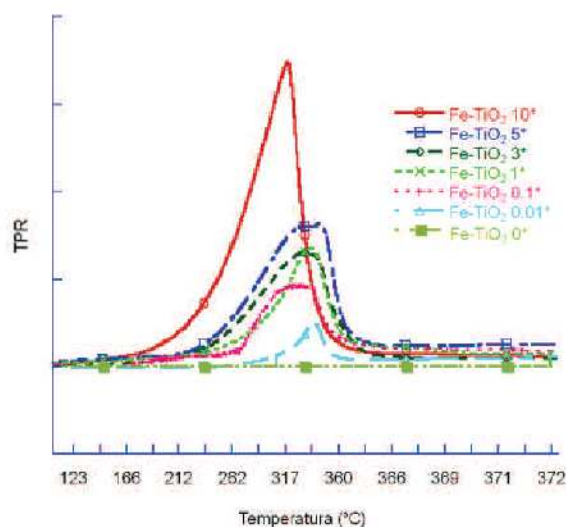


Figura 4.6. Termograma de reducción a temperatura programada (TPR) de H₂ de los catalizadores con fase cristalina Anatasa.

La **Tabla 4.4** muestra el número de sitios reducidos y la temperatura de desorción máxima, para los catalizadores en fase cristalina anatasa, el aumento de los sitios reducidos incrementan al aumentar la concentración de Fe, la temperatura máxima prácticamente es la misma, lo que indica que se encuentra un solo estado de oxidación en el Fe.

Tabla 4.4. Temperatura de reducción máxima, para los tratados a 400°C (Fase Anatasa).

Muestras	Temperatura de desorción máxima (°C)	Fe reducidos/g X10 ³
Fe-TiO ₂ 0 *	0	0.0
Fe-TiO ₂ 0.1 *	355	7.3
Fe-TiO ₂ 0.01 *	370	1.9
Fe-TiO ₂ 1 *	360	12.2
Fe-TiO ₂ 3 *	358	14.9
Fe-TiO ₂ 5 *	373,357	17.0
Fe-TiO ₂ 10 *	334	33.2

La **Figura 4.7** muestra los termogramas de los catalizadores en fase cristalina rutilo, en este caso la reducción de los materiales se modifica, debido al cambio de sistema cristalino de anatasa a rutilo. El termograma de reducción muestra una señal de consumo de hidrogeno adicional lo cual se puede explicar de dos formas: 1.- En el material se

generan dos especies reducibles (Fe²⁺ y Fe³⁺), 2.- La especie reducible (Fe³⁺) se presenta en la superficie y en la masa.

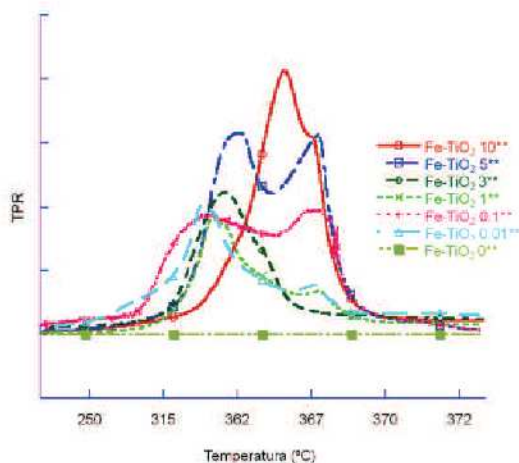


Figura 4.7. Termogramas de la reducción a temperatura programada de los catalizadores en fase cristalina rutilo.

Los catalizadores en fase rutilo presentan picos más intensos en función del contenido de hierro en los materiales **Tabla 4.5**.

Tabla 4.5. Reducción para los catalizadores tratados a 800 °C (fase rutilo).

Muestras	Temperatura de Desorción máxima (°C)	Fe reducidos/g X10 ³
Fe-TiO ₂ 0 **	399, 470	0.0
Fe-TiO ₂ 0.01 **	377, 486	10.0
Fe-TiO ₂ 0.1 **	392, 469	11.0
Fe-TiO ₂ 1 **	384, 488	13.0
Fe-TiO ₂ 3 **	394	19.0
Fe-TiO ₂ 5 **	404, 483	23.0
Fe-TiO ₂ 10 **	463, 478	25.0

4.2.5. Actividad fotocatalítica, degradación del ácido 2,4- Diclorofenoxiacético (ácido 2,4-D).

La actividad fotocatalítica de los materiales se evaluó en la reacción de degradación de ácido 2,4-D (Aldrich), en fase acuosa, la fotorreacción se realizó con radiación visible en

un reactor a presión atmosférica con agitación, burbujeando aire seco con un flujo de 1 mL/min a 33 °C, la reacción se mantuvo durante 2 horas tomando una alícuota de 3 mL cada 15 min, la relación masa/volumen usada fue 0.2 g (en forma de polvo) por 200 mL de solución de ácido 2,4-D.

La **Figura 4.8** muestra la fotodegradación del ácido 2,4-D, con los catalizadores en fase cristalina anatasa, los materiales con menor contenido de hierro presentan actividad similar, que es menor comparada con la actividad de los materiales con mayor contenido de hierro Fe-TiO₂ 3*, Fe-TiO₂ 5*, Fe-TiO₂ 10*, siendo mayor la actividad en los que contienen 5 % y 10 % de hierro. Se puede atribuir a que, en los materiales con mayor contenido de hierro, el desplazamiento de la E_g es mayor, hacia la región visible del espectro electromagnético.

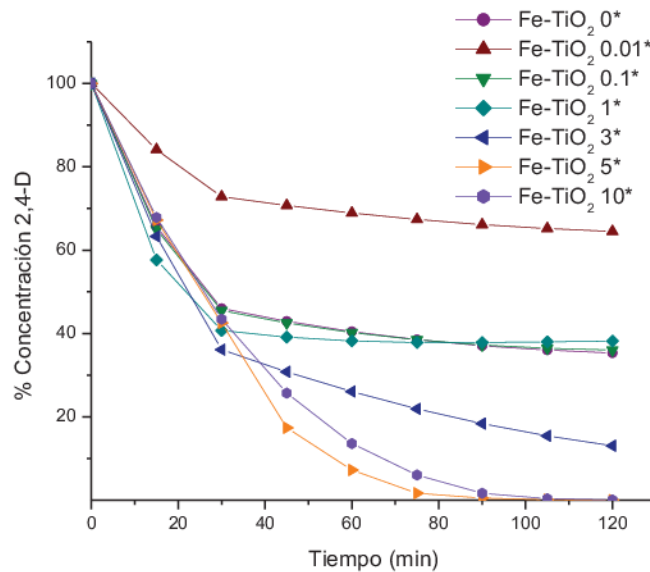


Figura 4.8. Fotodegradación con luz visible del ácido 2,4-D con los catalizadores en fase cristalina anatasa.

La **Figura 4.9** muestra la cinética de fotodegradación del ácido 2,4-D donde los catalizadores en fase cristalina rutilo, los materiales con menor contenido de hierro presentan actividad similar, que es menor comparada con la actividad de los materiales con mayor contenido de hierro Fe-TiO₂ 3**, Fe-TiO₂ 5** y Fe-TiO₂ 10**, siendo mayor la

actividad en los que contienen 5 % y 10 % de hierro, esto se atribuye a que los materiales con mayor contenido de hierro, el desplazamiento de la Eg es mayor, hacia la región visible del espectro electromagnético.

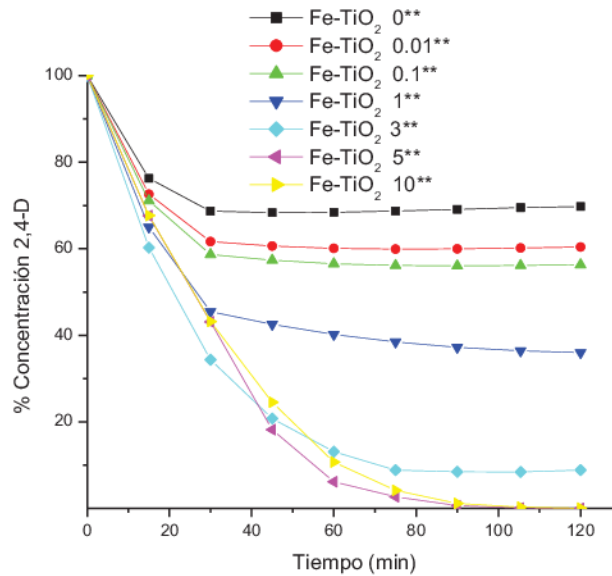


Figura 4.9. Fotodegradación con luz visible del ácido 2,4-D con materiales en fase cristalina Rutilo.

4.2.5.1. Modelo cinético:

Las reacciones fotocatalíticas son principalmente de orden 1, por lo tanto, del modelo se desprende la fracción de sitios ocupados por la sustancia orgánica contaminante en el catalizador y se relaciona con la concentración inicial del contaminante orgánico (C) y con la constante de equilibrio de la adsorción (K). La velocidad de la formación del producto puede escribirse como sigue.

$$V_{inicial} = \frac{dC}{dt} = -ak[C] \dots \dots \dots (4.3)$$

$$\frac{dC}{dt} = -K[C] \dots\dots\dots(4.4)$$

Donde ka= K

Despejando, integrando.

$$-\frac{dC}{C} = Kdt \dots\dots\dots (4.5)$$

$$\ln \frac{C_0}{C} = Kt + a \dots\dots\dots(4.6)$$

Graficando la ecuación 4.6 obtenemos los parámetros correspondientes a las constantes, tanto de equilibrio (K) como la constante de velocidad (a).

La **Tabla 4.6** muestra la constante global de velocidad de desactivación, tiempo de vida media para la fotodegradación del 2,4-D con fotomateriales en fase cristalina anatasa; la constante de fotodegradación son del mismo orden en los catalizadores Fe-TiO₂ 0*, Fe-TiO₂ 0.01*, Fe-TiO₂ 0.1*, Fe-TiO₂ 1* y Fe-TiO₂ 3* con esto corroboramos que tienen la misma afinidad por el ácido 2,4-D ésta aumenta en los Fe-TiO₂ 5* y Fe-TiO₂ 10*. El tiempo de vida media aumenta conforme disminuye la constante global de desactivación (k) este concepto es útil al utilizar luz natural (solar).

Tabla 4.6. Parámetros cinéticos de degradación del ácido 2,4-D con los catalizadores que presentan fase cristalina de anatasa.

Muestras	K(x10 ⁻³) (min ⁻¹ g ⁻¹)	T _{1/2} (min)
Fe-TiO ₂ 0*	3.6	192
Fe-TiO ₂ 0.01*	1.4	495
Fe-TiO ₂ 0.1*	3.7	187
Fe-TiO ₂ 1*	4.6	150
Fe-TiO ₂ 3*	3.1	223
Fe-TiO ₂ 5*	14.6	47
Fe-TiO ₂ 10*	12.6	55

La **Tabla 4.7** muestra la constante global de velocidad de desactivación, tiempo de vida media para la fotodegradación del 2,4-D con catalizadores en fase rutilo la constante de fotodegradación para los materiales Fe-TiO₂ 5** y Fe-TiO₂ 10** es semejante a la que se presenta en fase anatasa, corroborando la afinidad sobre el ácido 2,4-D.

Tabla 4.7. Parámetros cinéticos de degradación del ácido 2,4-D con los catalizadores que presentan fase cristalina de rutilo.

Muestras	K(x10-3) (min-1 g-1)	T 1/2 (min)
Fe-TiO ₂ 0**	2	346
Fe-TiO ₂ 0.01**	2.5	277
Fe-TiO ₂ 0.1**	2.7	256
Fe-TiO ₂ 1**	3.7	187
Fe-TiO ₂ 3**	6.4	108
Fe-TiO ₂ 5**	14	49
Fe-TiO ₂ 10**	14	49

4.3. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] J.M. Herrmann, C. Guillard, J. Disdier, C. Lehaut, S. Malato and J. Blanco, Applied Catalysis B: Environmental, 35, (2002), 281-294.
- [2] S. Malato and J. Blanco, Appl. Catal. B: Environ, 28, (2002), 163-174.
- [3] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal and C.Richter Appl. Catal. B: Environ. 37,(2002) ,1-15.
- [4] N. Keller, E. Barraud, F. Bosc, D. Edwards and V. Keller, Applied Catalysis B: Environmental 70, (2007), 423-430.
- [5] S. Sakthivel, M.C. Hidalgo and D.W. Bahnemann, Applied Catalysis B: Environmental 63, (2006), 31-40.
- [6] J. A. Peres, and J. Beltrán de Heredia J. Journal of Hazardous Materials. 107, (2004), 115-121.
- [7] I. Sires and J. A. Garrido, Applied Catalysis B: Environmental 72, (2007), 382-394.
- [8] M. Jechorek, K. D. Wendlandt, and Beck M. Journal of Biotechnology. 102, (2003), 93-98.
- [9] J. Lukac, M. Klementova and P. Bezdiika, Applied Catalysis B: Environmental 74, (2007,) 83-91.
- [10] M. Álvarez, T. López, J.A. Odriozola, M.A. Centeno and M.I. Domínguez. Applied Catalysis B: Environmental , 73, (2007), 34-41.
- [11] B. Sánchez, J. M. Coronado and R. Candal, Applied Catalysis B: Environmental 66, (2006), 295-301.
- [12] M. C. Ming and K.Young, React. Kinet.Catal.Lett, 89, (2006), 293-301.

- [13] Energy Research Group .Centre for Ecological Sciences, Bangalore, India (2003), 51–60.
- [14] M. Jechorek, K. D. Wendlandt and M. Beck Journal of Biotechnology. 102,(2003), 93-98.
- [15] J.I. Pankove. Optical Processes in Semiconductors, (1971), 37-42.
- [16] Y. Wang, A. Suna, W. Mahler, and R. Kasowski, J.Chem.Phys. 87,(1987), 7315-7325.
- [17] T. López, E. Sánchez, P. Bosch, Y. Meas and R. Gómez , Materials Chemistry and Physics, 32, (1992), 141-152.
- [18] E.Sánchez and T. López, Materials Letters, 25, (1995), 271- 275.
- [19]S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, J. Am. Chem. Soc.38, (1940),1723-1732.

Capítulo 5.

“Resultados”

Desactivación (muerte) de ***E. coli*** por fotocatalisis de
Polvos de Fe-TiO₂.

ÍNDICE

Resumen	68
5.1. INTRODUCCIÓN	68
5.2. ANTECEDENTES:	70
5.3. METODOLOGÍA DE TRABAJO	72
5.3.1. Elaboración de medios de cultivo	72
5.4. MATERIAL Y MÉTODO	74
5.5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	77
5.5.1. CINÉTICAS DE DESINFECCIÓN	81
5.6. BIBLIOGRAFÍA	83

Resumen

La actividad fotocatalítica de los materiales de TiO₂ dopado al 3 y 5 % Fe en peso, sintetizados vía sol-gel y calcinados a 400 °C y 800 °C para obtener sus fases activas anatasa y rutilo respectivamente, se evaluó en la muerte (eliminación) de la bacteria *E. coli* utilizando luz visible, para activar el fenómeno fotocatalítico. Los catalizadores en fase cristalina rutilo presentaron una mayor actividad

Palabras Claves: Anatasa, Rutilo; Muerte de *E. coli*, Visible.

5.1. INTRODUCCIÓN

El avance en las investigaciones sobre el efecto de los contaminantes en las formas de vida y su incidencia en los ecosistemas, sumado a la demanda de la sociedad por agua de mejor calidad, se han materializado en regulaciones cada vez más estrictas, frente a los contaminantes presentes en aguas. Es importante, además, tener en cuenta que los contaminantes pueden acumularse y ser transportados en arroyos, ríos, lagos, represas y depósitos subterráneos afectando la vida silvestre y la salud humana. [1, 2]

Dentro de los contaminantes hídricos los microorganismos constituyen uno de los más indeseables; por ello la legislación mundial y particularmente la legislación Mexicana es bastante estricta con las concentraciones permitidas de dicho contaminante en las aguas potables y aguas vertidas. La contaminación del medio ambiente constituye uno de los problemas más críticos en el mundo y es por ello que ha surgido la necesidad de la toma de conciencia y la búsqueda de alternativas para su solución. [3, 4]

La fotocatalisis es una tecnología que podría aportar soluciones innovadoras para la desinfección del agua. La tecnología fotocatalítica es relativamente nueva, es un proceso catalítico promovido por energía de determinada longitud de onda, capaz de excitar un semiconductor (catalizador) al grado de hacer que se comporte como un material conductor, en la superficie del cual se desarrollarán reacciones óxido-

reducción, las cuales generan radicales libres muy reactivos, mismos que reaccionarán con las especies a su alrededor, rompiendo algunos enlaces moleculares y reduciendo u oxidando hasta convertirlas en especies menos complejas. Esta reducción en la complejidad molecular, generalmente se traduce en una disminución del grado de contaminación o peligrosidad de la especie que se esté tratando. [5, 6, 7]

El TiO₂ activado con luz UV adquiere una gran actividad bactericida, dicha propiedad se le atribuye al alto potencial de óxido-reducción que se forma en la superficie del material excitado, resultando el fenómeno electrónico denominado electrón-hueco, dicho fenómeno no es selectivo para ninguna bacteria. [8, 9]

La membrana de la pared de la *E. coli* tiene una carga negativa debido a que presenta grupos como amidas, péptidos y proteínas y también posee carboxilatos, polisacáridos y fosfatos. [10, 11]

Dichos grupos están orientados en diferente forma y distribuidos en manera desigual sobre la superficie de la pared celular de *E. coli* [12]

Como la variedad de microorganismos que pueden contaminar el agua es sumamente amplia, para el análisis bacteriológico se utilizan organismos indicadores de manera que su presencia en las aguas indica contaminación fecal. El grupo de microorganismos coliformes, que es el más utilizado, dicho grupo comprende los géneros *Escherichia*, *Klebsiella*, *Enterobacter*, *Serratia*, *Citrobacter* y *Edwardsiella*, la especie de *Escherichia coli* indica contaminación fecal, mientras que la presencia de coliformes totales indica contaminación, sin especificar su origen. A nivel de laboratorio, la *Escherichia coli* (*E. coli*) se ha utilizado como microorganismo modelo en los estudios de desinfección del agua. [13]

Nuestro objetivo fue evaluar la cinética de muerte (eliminación) de la *E. coli* con catalizadores sintetizados vía sol-gel de Fe-TiO₂ al 3 y 5 % peso en dos fases cristalinas, anatasa y rutilo en forma de polvo utilizando luz visible.

La información que dan las técnicas de difracción de rayos X (DRX), y fisisorción de N₂ que fueron empleadas para caracterizar los fotocatalizadores utilizados en estas pruebas, se correlacionan con la cinética de desactivación de *E. coli*.

5.2. ANTECEDENTES:

Existen muchos trabajos sobre destrucción fotocatalítica de diversos tipos de microorganismos. Sin embargo, el modo de acción del TiO₂ durante la inactivación o muerte celular no se conoce en detalle, a pesar de que su dominio es fundamental para el desarrollo de este proceso como tecnología alternativa de desinfección de aguas.

En la literatura se han propuesto distintos mecanismos posibles de inactivación celular durante la fotocatalisis. El primero fue ideado por el equipo de Matsunaga [14], que demostró la oxidación de la coenzima A (CoA) en presencia del sistema Pt/TiO₂ irradiado con lámparas y atribuyó un descenso en la actividad respiratoria y la posterior muerte celular de la *S. cerevisiae* (levadura) a la pérdida de los niveles de CoA. Además, la acción fuertemente oxidativa de distintas especies generadas en la superficie de las partículas de TiO₂ iluminadas no es selectiva, por lo que es lógico suponer que la membrana celular sea progresivamente oxidada perdiendo su cualidad semipermeable y permitiendo la fotooxidación de sus componentes internos, como la CoA [15].

La destrucción total o parcial de la pared celular parece ser uno de los pasos clave en la destrucción de la vida de las células, mediante las especies oxidativas generadas en la fotocatalisis, tal y como proponen Saito y sus colaboradores a partir de los resultados de su trabajo con *Streptococcus sobrinus* AHT [16]. El trabajo de Sakai con células tumorales (T24) demuestra un mecanismo similar, comprobando que las partículas de TiO₂ se disponen en la membrana externa de las células y en el citoplasma. El segundo caso puede deberse a la fagocitosis celular, que es un mecanismo de defensa según el cual las células engullen material ajeno para su posterior digestión [17,18] **Figura 5.1**. Los autores de este trabajo atribuyen las causas de la muerte celular al ataque oxidativo de las especies fotogeneradas a partir del TiO₂ de los lípidos insaturados de la membrana. Otros investigadores también encuentran indicios de que la fotocatalisis con TiO₂ induce la ruptura de la membrana celular y la posterior

muerte de microorganismos como la bacteria *E. coli* [19]. Aparte de la pared celular, existe otra posible causa de muerte, como el efecto destructivo que sobre el ARN y ADN tiene la oxidación fotocatalítica, sobre todo debido a causa de los radicales hidroxilo [20].

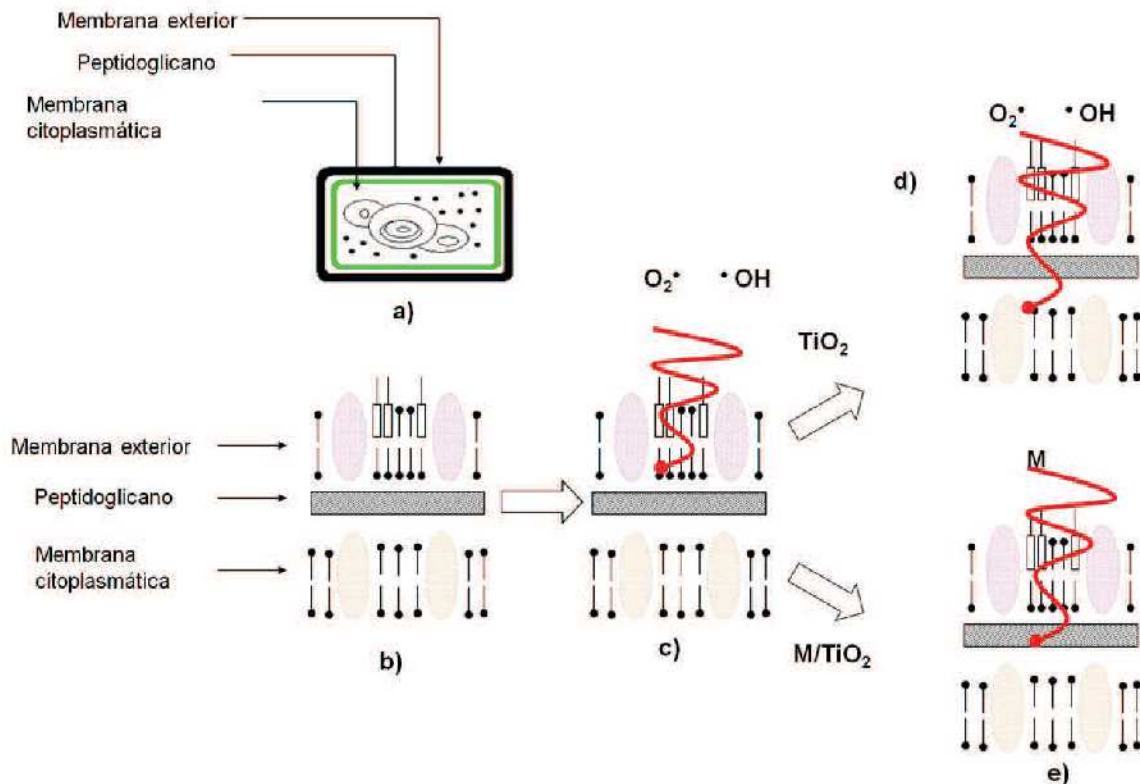


Figura 5.1. Esquema del proceso de desactivación de *E. coli*. a) *E. coli* está protegida por la membrana. En el primer paso la membrana exterior es atacada por las especies reactivas producidas por fotocatalisis TiO₂ (b), (c). El segundo paso es un período durante el cual las especies atacantes son efectivamente tomadas en la membrana citoplasmática (d), (e). En este caso, la reacción fotocatalítica principalmente desempeña un papel importante en ayudar a la intrusión de las especies atacantes en la célula. Ésta es probablemente la razón por la que *E. coli* es eliminada (muerta) de manera efectiva con TiO₂ o M/TiO₂ en polvos, incluso en condiciones débiles de luz ultravioleta. M puede ser un metal dopante por ejemplo Cu, Fe²⁺³⁺, etc.

Un paso importante para que se lleve a cabo la muerte de los microorganismos es la adsorción de éstos en la superficie del catalizador, se ha reportado este fenómeno con el catalizador Degussa P-25 con *E. coli* a pH 6, **Figura 5.2** en dicha figura se muestra una imagen de microscopia electrónica de transmisión (TEM), se ve el Degussa en forma de varios grupos con tamaños en 300 y 400 nm, en este caso la pared de *E. coli* está cargada negativamente con fosfatos y carboxilatos, además señalan que una buena parte del catalizador se mantiene en

contacto con la suspensión fuera del campo electrostático de *E. coli*, este efecto es posible debido a las aminos positivas, amidas, proteínas y a las lipoproteínas de los grupos de la membrana de la pared celular. [21]

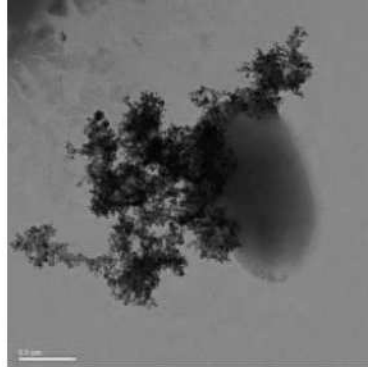


Figura 5.2. Microscopía electrónica de trasmisión de *E. coli* y Degussa P-25 a pH 6.

También se ha estudiado el fenómeno de adsorción de microorganismos en otros materiales o agentes antibacterianos como la plata, los materiales compuestos que contienen apatita, son capaces de adsorber y eliminar bacterias como *E. coli*, incluso en condiciones oscuras. Figura 5.3. [22]

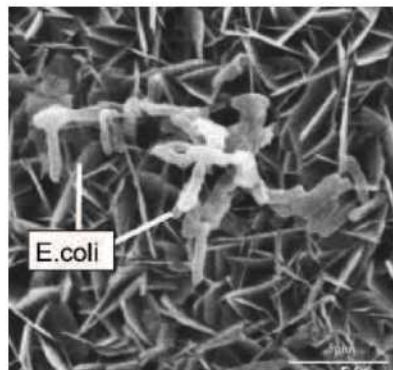


Figura 5.3. *E. coli* adsorbida sobre apatita

5.3. METODOLOGÍA DE TRABAJO

5.3.1. Elaboración de medios de cultivo

El procedimiento habitual del trabajo de investigación con agua contaminada con bacterias consiste en la preparación de suspensiones artificiales mediante la

elaboración de medios de cultivos y cepas puras, para posteriormente tratar aguas residuales.

Dependiendo del tipo de bacteria las condiciones de cultivo varían (medio, factores ambientales y tiempo de incubación).

Luria Bertani modificado por Millar: Es uno de los medios más comunes usados para el mantenimiento y el cultivo de cepas recombinantes de *Escherichia coli*.

Hay varias formulaciones comunes de LB, aunque son diferentes, por lo general, comparten una similar composición de los ingredientes utilizados para promover el crecimiento, entre las cuales destacan: péptidos, peptona de Caseína , Vitaminas y Minerales .

Agar de eosina y azul de metileno: Este medio (también denominado EMB) es utilizado para el aislamiento selectivo de bacilos Gram negativos de rápido desarrollo y escasas exigencias nutricionales. Permite el desarrollo de todas las especies de la familia Enterobacteriaceae.

La diferenciación entre organismos capaces de utilizar la lactosa y/o sacarosa, y aquellos que son incapaces de hacerlo, está dada por los indicadores eosina y azul de metileno; éstos ejercen un efecto inhibitorio sobre muchas bacterias Gram positivas. Muchas cepas de *Escherichia Coli* y *Citrobacter spp*. Presentan un característico brillo metálico. Ver **Tabla 5.1**.

Tabla 5.1. Formulación del medio EMB en gramos por litro

Reactivos	Concentración. g/L
Peptona	10.0
Lactosa	5.0
Sacarosa	5.0
Fosfato dipotásico	2.0
Agar	13.5
Eosina	0.4
Azul de metileno	0.065

Solución isotónica: Cuando se exponen tejidos animales a soluciones, es común utilizar una solución isotónica para prevenir efectos osmóticos y el daño consecuente a las células. Cuando las células están en una solución isotónica, el movimiento de agua hacia afuera está balanceado con el movimiento de agua hacia adentro. Esto quiere decir que la *PRESION OSMOTICA EFECTIVA* es la misma adentro que afuera. Un 0.8-0.9 % de solución de NaCl (salina) es isotónica para las células animales.

Por otra parte, la eficiencia del proceso fotocatalítico puede ser influenciada por ciertos factores: masa del catalizador, longitud de onda, concentración inicial de la solución, flujo de radiación, pH, catalizador, diseño del reactor, aditivos, etc.

5.4. MATERIAL Y MÉTODO

Para activar y seguir la cinética de crecimiento de *E.coli* se preparó el **Medio Luria Bertani (LB)**, este medio fue preparado en un matraz erlenmeyer, se suspendieron en 800 mL de agua destilada los siguientes reactivos con sus respectivas concentraciones (peptona de caseína 10 g/L, NaCl 10 g/L y Extracto de levadura 5g/L), la solución se agitó con una parilla y se aforó a un litro. Se ajustó el pH a 7.2 ± 0.2 con una solución de hidróxido de sodio 0.1 normal.

En 2 matraces de 250 mL (fotorreactores), se adiciono en cada uno 90 mL del medio LB para realizar la fotocatalisis y en cada tubo con rosca se adicionaron 4.5 mL del mismo medio para realizar la cinética de crecimiento del cultivo de *E. coli*. Finalmente, los matraces y los tubos se esterilizaron en autoclave a 121°C a 15 lb/plg² de presión durante 30 minutos y posteriormente se dejaron enfriar a temperatura ambiente.

Para identificar y cuantifica *E. coli* se realizó el análisis microbiológico de conteo en placa, este método es muy utilizado para determinar la cantidad de microorganismos viables.

Se preparó el **Medio EMB** en un matraz de 2 L; se suspendió agitando 36 g de polvo del medio en un litro de agua destilada. Se dejó reposar 5 minutos, se

calentó con agitación a ebullición durante 1 o 2 minutos hasta su completa disolución. Se ajustó el pH a 7.2 ± 0.2 con hidróxido de sodio a 0.1 normal. Se esterilizó en autoclave a 121°C durante 15 minutos. Se enfrió a 48 °C y en una área estéril se distribuyó en cajas petri, aproximadamente 20 mL de medio y se dejó solidificar.

La **cinética de crecimiento de *E. coli*** se efectuó en medio LB, dicha cinética se realizó en un área estéril se inocularon al mismo tiempo los fotorreactores con 10 mL de una cepa de *E. coli* en fase exponencial y 3 tubos con 0.5 mL de la misma cepa y se agitaron con un vortex para llevar a cabo la cinética como sigue. Se tomó la absorbancia por triplicado de los tubos con un espectrofotómetro a 580 nm, en el momento de inocular siendo el tiempo cero para la cinética y junto con el matraz se incubaron en una estufa a 37 °C. Cada dos horas se tomó la absorbancia de los tubos y se incubaron a la misma temperatura hasta su estabilización (fase estacionaria), indicando una concentración adecuada de células por mililitro de medio, con una densidad óptica de 0.525 nm.

Una vez realizada la cinética de crecimiento se evaluó la **muerte o desactivación de *E. coli***, en un fotorreactor batch (reactor lote) que consistió en un matraz de vidrio de 150mL; este se puso sobre una parrilla de agitación magnética, dentro de una cámara oscura, equipada con una lámpara de Kr UVP Pen Ray 90-0014-01 para radiación visible. **Ver Figura 5.4.**

Este fotorreactor está provisto de un soporte para fijar la lámpara, permite la toma de muestras durante el tiempo de ensayo y aireación constante.



Figura 5.4. Fotorreactor Batch utilizado en los experimentos.

La **actividad fotocatalítica** de los materiales se realizó en el fotorreactor descrito anteriormente, a presión atmosférica con agitación y burbujeando aire seco con un flujo de 1 mL/min a 37 °C, la reacción se mantuvo durante 1 hora tomando una alícuota de 0.5 mL cada 30 min.

La masa de catalizador utilizada fue de 0.1 g (en forma de polvo) por 100 mL de medio LB previamente inoculado con *E.coli*. Los catalizadores usados son Fe-TiO₂ 3 *, Fe-TiO₂ 5 *, Fe-TiO₂ 3 **, Fe-TiO₂ 5 **. Ver **Tabla 5.2**.

Con este procedimiento experimental se realizaron todos los ensayos de desinfección descritos en este trabajo.

Tabla 5.2. Nomenclatura utilizada para la designación de los catalizadores, 400°C, y 800 ° C.

Muestra	%Fe
Fe-TiO ₂ 3*	3
Fe-TiO ₂ 5*	5
Fe-TiO ₂ 3**	3
Fe-TiO ₂ 5**	5

La **muerte de E. coli**, comienza, una vez que llega a su fase estacionaria de crecimiento, se tomó una alícuota del fotorreactor de 0.5 mL en condiciones estériles y se diluyó en un tubo con 4.5 mL de solución isotónica, está fue la dilución 10⁻¹, se agitó y se tomó de esa solución 0.5 mL y se diluyó en otro tubo con solución isotónica es la dilución 10⁻² (se repitió el mismo procedimiento hasta 10⁻¹⁰). Con una pipeta de 1 mL se sembró de forma homogénea en cada caja respetiva una muestra de 0.1 mL y se distribuye en la superficie de la caja con una asa de vidrio estéril a este se le denomina tiempo 0. Con el medio restante se comienza la desactivación, exponiendo el fotorreactor a irradiación visible en presencia de los catalizadores descritos anteriormente. Ver **Tabla 5.2**.

Para seguir el proceso (fotocatalítico), se tomaron muestras durante la irradiación a la media hora y 1 h. Para el análisis microbiológico de las muestras, fueron diluidas en serie en la solución isotónica como se indicó anteriormente para el tiempo 0, posteriormente fueron sembradas en cajas de petri con el medios de cultivo **EMB**. El conteo de las unidades formadoras de colonias (UFC/mL) se

realizó después de una incubación de 24 y 48 h a 37°C. Los experimentos fueron realizados por duplicado y cada barra representa el promedio de las repeticiones.

5.5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la **Figura 5.5** se distinguen dos fases del crecimiento de *E. coli*; fase exponencial o fase logarítmica; fase estacionaria. Entre cada una de estas fases existe un período de transición que representa el tiempo requerido para que todas las células entren en una nueva fase. Al inicio del crecimiento, no se presenta la fase de latencia esto es debido a que las células provienen de un medio idéntico y han sido obtenidas de un cultivo joven en fase exponencial y no requirió un período de adaptación al nuevo ambiente, en su lugar observamos la *fase logarítmica* o *fase exponencial* con una duración de 4 h esto es debido a que la *E. coli* en medio LB puede dividirse cada 30 minutos en ésta fase, la velocidad de crecimiento es constante y, la población total es casi uniforme en lo que se refiere a composición química de las células, actividad metabólica y otros caracteres fisiológicos, además las células son viables y su tamaño constante; debido al agotamiento de nutrientes o la acumulación de productos tóxicos del metabolismo, disminuye la velocidad de crecimiento hasta que llega a detenerse en este punto, se dice que el cultivo está en *fase estacionaria*, en ésta el número de células viables permanece constante, porque mientras algunas de ellas se dividen, otras mueren, las células viables continúan produciendo ácidos y productos tóxicos. Algunas células muertas se lisan y liberan enzimas (proteasas, nucleasas y lipasas) que degradan las macromoléculas a moléculas más pequeñas, las que a su vez serán usadas por las células vivas. Esta fase puede extenderse desde horas lo que nos permite llevar acabo la desactivación por fotocatalisis.

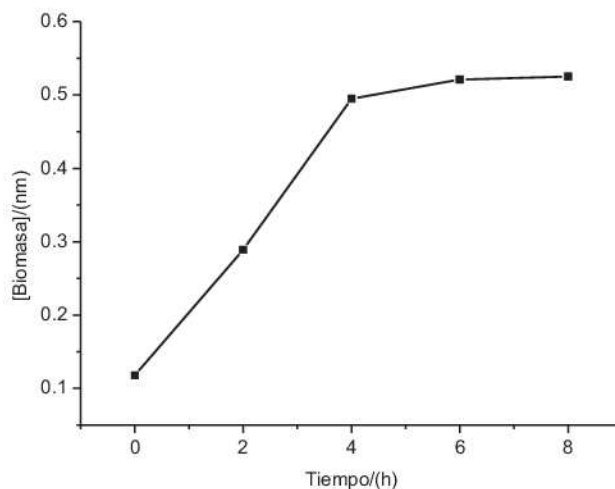


Figura 5.5. Cinética de crecimiento de la cepa de *E. coli*, en medio LB, que fue realizada antes de cada prueba durante 8 horas, donde se observó un crecimiento exponencial durante las cuatro primeras horas y una fase estacionaria después de las cuatro horas con una absorbancia promedio de biomasa de 0.525.

El recuento de colonias por conteo en placa con medio sólido es la forma más práctica para distinguir células viables y no viables después del tratamiento fotoquímico, cada bacteria viable da lugar a la formación de una colonia después de la incubación en un medio **EMB**, dando un color verde metálico, se cuentan el número de colonias expresándose el resultado como UFC mL⁻¹ (unidades formadoras de colonia por mL). **Figura 5.6.**

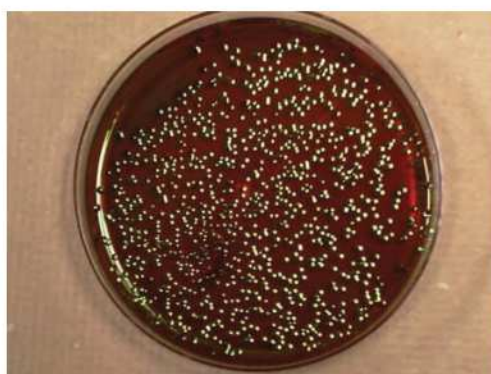


Figura 5.6. Bacterias viables de *E. coli* en medio EMB, en esta imagen se observa el color verde metálico característico de las colonias.

La **Figura 5.7** muestra la desactivación de **E.Coli** con los catalizadores Fe-TiO₂ 3*, Fe-TiO₂ 5* y como referencia se usó luz visible. Al realizar la reacción fotocatalítica se observa que el flujo de fotones disponible en la luz visible, no atacan directamente a **E. coli (referencia)**, tan solo su función es la de generar las especies oxidantes sobre la superficie del TiO₂ que atacan las bacterias para su desactivación.

La tasa de sobrevivencia de **E. coli** a los 30 minutos con el catalizador Fe-TiO₂ 3* fue de 98.8% y 87.8 % en el catalizador de Fe-TiO₂ 5*.

Los resultados obtenidos a lo largo de este capítulo se obtuvieron con una intensidad $I = 0.728 \text{ W/m}^2$, que permanece fija (siempre se utilizó la misma lámpara); la dosis (It) a la primera media hora es **0.37 Wh/m²** y a una hora **0.73 Wh/m²**

Cuando duplicamos la dosis es decir aumentamos el tiempo de exposición a 60 minutos, la sobrevivencia de **E.coli** fue de 91 % y 61 % en los materiales Fe-TiO₂ 3* y Fe-TiO₂ 5* respectivamente.

Estos resultados se le atribuyen a que los materiales presentan una mayor Eg, ver **Tabla 4.2.**

El medio LB tiene influencia sobre la resistencia a morir de **E. Coli**, sabemos que dicho medio es una mezcla de sustancias orgánicas e inorgánicas que mejora el estado fisiológico de las bacterias y aumenta sus mecanismos de defensa hacia la luz y a las formas oxidantes como los radicales [•]OH.

La inhibición fuerte del medio puede también explicarse por la combinación de varios efectos: el secuestro de radicales, la inhibición del catalizador, la absorción de la luz por los componentes del medio, la competición entre compuestos orgánicos del medio y de la bacteria por acción de los radicales [•]OH. [23]

Es evidente la competencia entre la fotodesinfección y la mineralización de los compuestos orgánicos del medio LB.

La acción bactericida de la fotocatalisis sobre el agua es dependiente de la concentración de oxígeno disuelto; el oxígeno es un aceptor de electrones, lo cual acelera el proceso fotocatalítico y en presencia de medio LB disminuye el oxígeno disuelto.

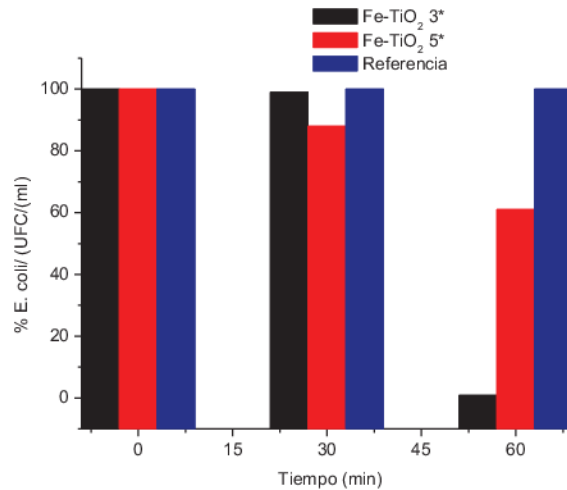


Figura 5.7 Desactivación de *E. coli* irradiada con luz visible con los catalizadores Fe-TiO₂ 3*, Fe-TiO₂ 5*.

La Figura 5.8 muestra la fotodesactivación de *E. coli*, con catalizadores de Fe-TiO₂ 3**, Fe-TiO₂ 5** y la referencia (luz visible), que como mencionamos anteriormente no tiene efecto en la eliminación de *E. coli*.

Al realizar el conteo de bacterias en un medio selectivo se observó que durante los primeros 30 minutos sobreviven 3% en el catalizador Fe-TiO₂ 3** y 4 % en el Fe-TiO₂ 5**. Cuando duplicamos la dosis es decir aumentamos el tiempo de exposición a 60 minutos la sobrevivencia fue 98% y 97% en los materiales Fe-TiO₂ 3** y Fe-TiO₂ 5** respectivamente, estos resultados se atribuyen a la pequeña Eg que presentan los materiales, ver **Tabla 4.2**.

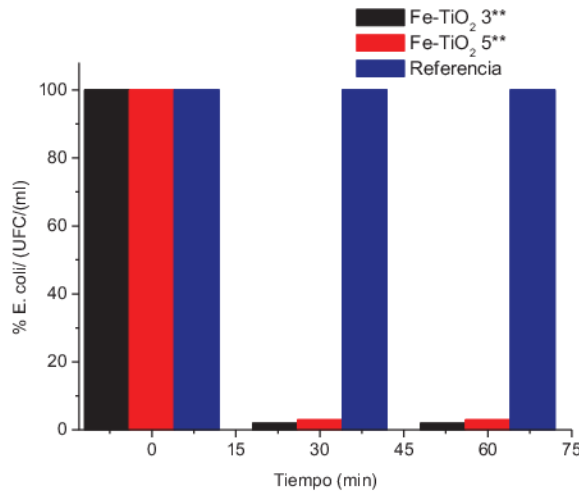


Figura 5.8 Desactivación de *E. coli* irradiada con luz visible con los catalizadores Fe-TiO₂ 3**, Fe-TiO₂ 5**.

5.5.1. CINÉTICAS DE DESINFECCIÓN

Con el propósito de comparar la actividad de los catalizadores utilizados se calculó la constante global de velocidad de desactivación (k) considerando una relación lineal negativa.

La expresión básica que define la cinética de los procesos de desinfección es la equivalente a una reacción de primer orden:

$$\frac{dC}{dt} = -CkIt \dots\dots\dots (5.1)$$

$$C_1 = C_0 e^{-k_1 I t} \dots\dots\dots (5.2)$$

Donde C_1 y C_0 son respectivamente la concentración volumétrica de microorganismos tras un tiempo de exposición t y antes de dicha exposición (tiempo 0), expresadas en UFC/mL, y k es una constante expresada en s^{-1} .

Cuando se utiliza irradiación (de intensidad I , $W m^{-2}$), la reacción se convierte en un proceso de segundo orden aparente. Ésta se conoce como ley de Bunsen-Roscoe e indica que el nivel de desinfección se relaciona con una ecuación de primer orden a una dosis de exposición $[It]$. **Ver ecuación 5.2.**

Al utilizar la energía radiante, el término [I_f] se conoce como «dosis» y coincide con la energía radiante por unidad de superficie o potencia de irradiación (J m⁻²), en teoría, la dosis activa es la dosis absorbida.

Las constantes cinéticas de los procesos fotocatalíticos pueden ser obtenidas mediante la representación de la concentración del compuesto contaminante (detoxificación) o de microorganismos (desinfección) en función de tres variables independientes distintas: tiempo, radiación incidente dentro del reactor y flujo fotónico absorbido por el catalizador.

El uso del tiempo experimental como unidad de cálculo se toma debido a la fuente de radiación que proporciona una intensidad constante (lámpara en buen estado).

La **Tabla 5.3** presenta la constante global de velocidad de desactivación de *E. coli* para los catalizadores Fe-TiO₂ 3*, Fe-TiO₂ 5* y referencia (luz visible), tiempo de vida media y la dosis requerida para llegar a la mitad de concentración de dicho microorganismo, se observa que la constante de desactivación de *E. coli* con el catalizador de Fe-TiO₂ 3* es de **0.002 s⁻¹** que es pequeña lo que indica que no tiene afinidad o efecto sobre el microorganismo al igual que el catalizador Fe-TiO₂ 5* que es de **0.009 s⁻¹** y la luz visible que no tiene ningún efecto sobre *E. coli*. Los catalizadores Fe-TiO₂ 3** y Fe-TiO₂ 5** presentan constantes de desactivación de **0.023 s⁻¹** y **0.022 s⁻¹** respectivamente lo que indica que tienen un comportamiento similar.

Tabla 5.3. Parámetros cinéticos para la desactivación de *E. coli*, con materiales de Fe-TiO₂ 5*, Fe-TiO₂ 3*, Fe-TiO₂ 5** y Fe-TiO₂ 3** con luz visible.

Muestra	K (mi ⁻¹)	T _{1/2} (min)	Dosis al T _{1/2} (W h/ m ²)
Referencia	0	α	α
Fe-TiO ₂ 3*	0.002	344	4.2
Fe-TiO ₂ 5*	0.009	77	0.9
Fe-TiO ₂ 3**	0.023	31	0.4
Fe-TiO ₂ 5**	0.022	32	0.4

5.6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] A.G. Rincón and C. Pulgarin, Appl. Catal. B: Environ., 44, (2003), 263-273.
- [2] S.M. Rodriguez and L.W. Gill, Solar Energy, 77, (2004), 657-265.
- [3] A.G. Rincón and C. Pulgarin, Catal. Today 101,(2000), 331-344.
- [4] A. G. Rincon, and C. Pulgarin, AppliedCatalysis B., 44, (2003), 263-284.
- [5] M. Pratap Reddy, A. Venugopal and M. Subrahmanyam, waterresearch, 41, (2007), 379-386.
- [6] J. Wist, J. Sanabria, C. Dierolf, W. Torres and C. Pulgarin , J. Photochem. Photobiol, 147, (2002), 241-246.
- [7] A.G.Rincón, C. Pulgarin, N. Adler, and P. Peringer,Photochem. Photobiol, 139 (2-3), (2001), 233-241.
- [8] D. Blake, P. Maness, Z. Huang, E.Wolfrum, J. Huang and J. Sep. Purif. Meth.28, (1999), 1-49.
- [9] X. Zhang, M. Zhou and L. Lei, Chem. Phys. 91, (2005), 73-79.
- [10] A. Rincon and C. Pulgarin, Solar Energy 77, (2004), 635-648.
- [11] J. Kiwi and V. Nadtochenko, J. Phys. Chem. B 108, (2004), 7675-17684.
- [12] A. Rincon and C. Pulgarin, Appl. Catal. B 51, (2004), 283-302.
- [13] V. Vamathevan, R. Amal, D. Beydoun and J. Low, Chem. Eng. 98, (2004), 127-139.
- [14] D.M. Blake, P.C. Maness, Z. Huang, E.J. Wolfrum and J. Huang, J. Separation and Purification Methods, 28(1), (1999) ,1-50.
- [15] T. Matsunaga, R. Tomoda and T. Nakajima, FEMS Microbiol. Lett., 29(1-2), (1985), 211-222.
- [16] T. Saito, T. Iwase, J. Horie and T.J. Morioka, Photochem. Photobiol. B, 14, (1992), 369-382.
- [17] H. Sakai, R. Cai, T. Kato, K. Hashimoto, A. Fujishima, Y. Kubota, E. Ito and T. Yoshioka, Photomed.Photobiol, 12, (1990),135- 138.
- [18] J. Kiwi and V. Nadtochenko, American Chemical Society, 21, (2005), 4631-4641.
- [19] S. kayano s, W. Toshiya, Environ. Sci. Technol, 37, (2003), 4785-4789.
- [20] Y. S. Chai, J. C. Lee and B. V. Kim, Koreans Chem. Eng., 17(6), (2000), 633-637.
- [21] D. Gummy , C. Morais, P. Bowenb, C. Pulgarin, S. Giraldo, R. Hajdu and J. Kiwi, Applied Catalysis B: Environmental 63,(2006), 76-84.
- [22] T. Nonami, H. Hase and K. Funakoshi, Catalysis Today 96, (2004), 113-118.
- [23] K. Sunada, K. Watanabe and K. Hashimoto, J. Photochem. Photobiol. A. Chem. 156, (2003), 227-234.

Capítulo 6

“Resultados”

Síntesis y caracterización de láminas delgadas de Fe-TiO₂ con propiedades fotocatalíticas, evaluadas en la fotodegradación del ácido 2,4- Diclorofenoxiacético.

ÍNDICE

RESUMEN	86
6.1. INTRODUCCIÓN	86
6.2. EXPERIMENTAL.....	89
6.2.1. Preparación de láminas delgadas	89
6.2.1.1. Resuspensión de fotocatalizadores.....	89
6.2.1.2. Pretratamiento del sustrato.	90
6.2.1.3. Elaboración de láminas delgadas.....	90
6.3. CARACTERIZACIÓN	91
6.3.1. Determinación de espesores de láminas delgadas.....	91
6.3.2. Determinación del índice de refracción y umbrales de absorción por espectroscopía UV-Vis.	91
6.3.3. Cálculo de energía de banda prohibida. (E_g).	93
6.3.4. Estudio de adherencia de la lámina delgada.....	94
6.3.5. Estudio de la solubilidad de la lámina delgada en medio de reacción...	95
6.3.6. Determinación de la fotoactividad.	95
6.3.7. Estudio de las propiedades microestructurales “Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)”	96
6.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	97
6.4.1. Difracción de rayos-X.....	97
6.4.2. Propiedades ópticas.	99
6.4.3. Determinación de la energía de banda prohibida E_g	103
6.4.4. Estudio de adherencia de la lámina delgada.....	104
6.4.5. Estudio de la solubilidad en medio de reacción.....	105
6.4.6. Propiedades microestructurales “Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)”.	106
6.4.7. Actividad fotocatalítica: degradación de ácido 2,4- diclorofenoxiacético.107	
6.4.7.1. Mecanismo de reacción de la degradación del 2,4-D.....	109
6.5. BIBLIOGRAFÍA	111

RESUMEN.

Se prepararon láminas delgadas de Fe-TiO₂ a diferentes contenidos de hierro (3 y 5%), por el método giratorio a 35 °C y 700 rpm. Se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) que revela la presencia de las fases cristalinas anatasa y rutilo, la microscopía electrónica de barrido (MEB) muestra que, en las láminas delgadas de la fase rutilo presenta mayor rugosidad y se mejora la adherencia al sustrato. Las propiedades ópticas de las láminas se evaluaron por espectroscopia de absorción ultravioleta-visible (UV-Vis). Los valores de energía de banda prohibida (E_g) obtenidos, se desplazan significativamente hacia la zona visible del espectro, en las láminas preparadas con hierro. La fotoactividad se evaluó en la degradación del ácido 2,4-diclorofenoxiacético, dicha actividad se correlacionó con los contenidos de hierro y las características estructurales, texturales, generadas por el método de preparación y los tratamientos térmicos proporcionados.

Palabras Claves: Anatasa, Rutilo; Fe-TiO₂; lámina delgada, Luz visible.

6.1. INTRODUCCIÓN

El creciente interés de reducir los altos índices de contaminación ambiental, ha impulsado el desarrollo de nuevas tecnologías de descontaminación entre la que destaca la fotocatalisis.

El dióxido de titanio es un material de gran importancia por sus propiedades fisicoquímicas y ópticas. Es químicamente resistente, transparente a la luz visible y al infrarrojo cercano, adicionalmente tiene un alto índice de refracción. Estas propiedades lo hacen muy adecuado para aplicaciones industriales tales como láminas antirreflectantes y protectoras, para recubrimientos ópticos, filtros de radiación ultravioleta, sensores de humedad y catalizadores para la oxidación de compuestos orgánicos. [1, 2]

Las aplicaciones sobre el uso del TiO₂ como un fotocatalizador para la eliminación de contaminantes orgánicos en agua y aire han ido aumentando, sin embargo, el TiO₂ en forma de polvo tiene inconvenientes, uno de ellos es la etapa de separación después de haber llevado a cabo la reacción en fase acuosa, elevando los costos que hacen inviable esta tecnología. [3]

Los problemas que presentan los catalizadores en polvo se pueden solucionar inmovilizando las partículas de TiO₂ sobre sustratos sólidos inertes o con actividad catalítica en forma de láminas delgadas. [4, 5]

Los métodos convencionales para la formación de láminas delgadas de TiO₂ son: evaporación reactiva, deposición con laser- pulsado [6] deposición química de vapor de precursores como tetraisopropóxido de titanio sublimado usando plasma [7]. Actualmente se utilizan otros métodos como son el método hidrotérmico [8], y sol-gel [9, 10] de éstos se aprovecha las técnicas fotocatalíticas para degradar compuestos orgánicos. [11]

El método utilizado en este trabajo para la síntesis de láminas delgadas de Fe-TiO₂, es el método de resuspensión de polvos obtenidos por el proceso sol-gel; una ventaja que presenta este método es que es posible tener un mejor control de propiedades importantes como el espesor y estructura de las láminas delgadas sintetizadas.

Estudios con fotocatalizadores de Fe-TiO₂ en forma de polvo han permitido establecer correlaciones entre la fotoactividad y características tales como su estructura cristalina, tamaño de partícula, área específica, Eg, [12] etc. A pesar de los avances obtenidos durante los últimos años en el estudio de fotocatalizadores en forma de láminas delgadas, la información sobre sus características (estructura, microestructura, propiedades ópticas, etc.) es aún escasa. Un ejemplo de este tipo de estudios se muestra en el trabajo de Takahachi y col. [13], donde se pone de manifiesto una dependencia entre el espesor de las láminas y su fotoactividad. [14, 15, 16, 17, 18, 19, 20]

Láminas delgadas: El proceso de obtención de las láminas delgadas consiste en colocar la solución a depositar, sobre el sustrato en reposo adherido a una plataforma giratoria; se aplica una velocidad angular y el líquido fluye radialmente, cuando llega al borde se elimina en forma de gotas.

Finalmente se completa el proceso de evaporación del solvente, dando lugar a la formación de la lámina delgada (**Figura 6.1**).

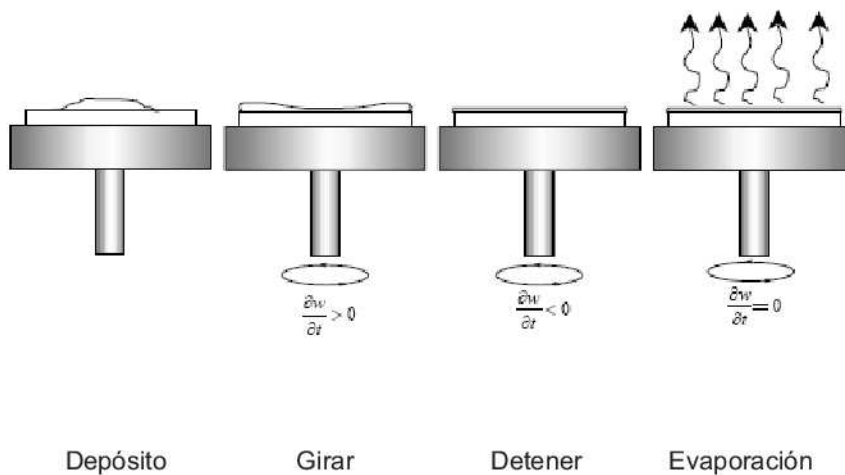


Figura 6.1. Etapas del proceso de formación de láminas por el método de giró.

En el proceso es necesario un tratamiento térmico para evaporar el solvente. El espesor de las láminas delgadas obtenidas resulta del balance de las dos fuerzas opuestas: la centrífuga, y fricción. Durante el giro, la fuerza centrífuga sobrepasa a la fuerza de gravedad y ocurre un adelgazamiento de la lámina. El espesor de una lámina delgada se describe por la ecuación:

$$h(t) = h_0 / \left(1 + 4\rho\omega^2 h_0^2 t / 3\eta\right)^{1/2} \dots\dots\dots(6.1)$$

Donde
 h₀: espesor inicial, t: tiempo, ρ: constante, ω: velocidad angular.

El espesor de la lámina es controlado ahora por la evaporación del solvente.

Preparación de sustratos (vidrio): Los sustratos son importantes ya que determinan la calidad de las láminas delgadas formadas. Para que se obtenga un

depósito uniforme sin defectos, los sustratos deben de pasar por etapas de preparación:

La primera es remover todas las impurezas como son: polvos, residuos de grasa u otras partículas que se encuentran adheridas en la superficie y que inhiben el mojado uniforme del sustrato. La segunda etapa es la de exponer los sitios activos de enlaces de la superficie, mediante un tratamiento químico más rigurosos, por ejemplo: ataques químicos utilizando ácidos, bases, o temperaturas superiores a 350 °C.

Para el caso del vidrio, se procede a exponer y unir covalentemente los grupos silanol presentes en la superficie del sustrato de vidrio. (Figura 6.2)

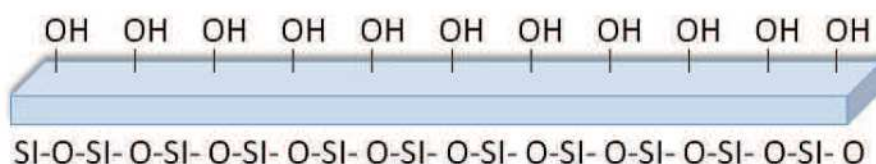


Figura 6.2. Superficies activadas del sustrato.

6.2. EXPERIMENTAL

6.2.1. Preparación de láminas delgadas

6.2.1.1. Resuspensión de fotocatalizadores.

Se prepararon láminas delgadas de Fe-TiO₂, con el método de suspensión de fotocatalizadores sintetizados previamente por sol-gel a pH 3, dicha suspensión, se realizó pesando 0.5 g de catalizador (Fe-TiO₂ al 3 %, 5 % p/p en fases cristalinas anatasa y rutilo), se colocó en un reactor con 50 mL de etanol absoluto (J.T. Baker) y 50 mL de agua desionizada, se ajustó el pH a 10 con hidróxido de amonio (J.T. Baker), se agitó vigorosamente durante 48 h, posteriormente se reflujó durante 24 horas a 70 °C, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se obtuvo una suspensión.

6.2.1.2. Pretratamiento del sustrato.

El sustrato utilizado fue vidrio sódico cálcico (vidrio común), de 5 cm por 5 cm y 6 mm de espesor, a éste se le dio un tratamiento de esmerilado con limadura de hierro para hacerlo áspero y obtener una mayor adherencia, posteriormente se lavó con jabón y agua, se enjuagó con agua destilada terminando este procedimiento se le dio un tratamiento con hidróxido de sodio al 5 % durante 15 minutos a temperatura de ebullición, posteriormente se enfrió y se enjuagó con agua destilada, al término de esto, se trataron térmicamente en una mufla a 400 °C. **Figura 6.3.**



Figura 6.3. Vidrio sódico cálcico utilizado en la formación de láminas delgadas.

6.2.1.3. Elaboración de láminas delgadas.

La suspensión formada en la sección 6.2.1.1 se aplica al sustrato con el equipo creador de láminas delgadas, se ajusta la temperatura a 30 °C y a 700 revoluciones por minuto, utilizando una pipeta de 10 mL se aplica la suspensión al sustrato, para formar la lámina delgada, posteriormente las láminas formadas se tratan térmicamente en una mufla a 400 °C. Siguiendo el procedimiento descrito anteriormente, se aplica el número de capas que se requieren, para dar consistencia al depósito sobre el sustrato, las láminas obtenidas tienen 12 aplicaciones que nos da el número de capas. Ver **Tabla 6.1** y **Figura 6.4.**



Figura 6.4. Equipo utilizado para la formación de la lámina delgada.

6.3. CARACTERIZACIÓN

En la caracterización estructural de los materiales, se emplearon las siguientes técnicas: Difracción de Rayos X, equipo SIEMENS D500, para la energía de banda prohibida y la evaluación de la fotoactividad se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis Cary 100, microscopía electrónica de barrido (SEM) con un equipo de marca Carl Zeiss, modelo DSM-940^a.

6.3.1. Determinación de espesores de láminas delgadas.

En la determinación del espesor con la técnica de espectroscopia UV-Vis es necesario la aplicación de un análisis matemático (método de Swanepoel) a los espectros obtenidos. [21] Las ventajas que nos da éste es la facilidad para obtener los espectros y la obtención de un valor confiable.

6.3.2. Determinación del índice de refracción y umbrales de absorción por espectroscopia UV-Vis.

Para láminas delgadas homogéneas, compactas, con buena adherencia al sustrato, que tienen un alto índice de refracción y se encuentran depositadas sobre sustratos (vidrio), los espectros de % Transmisión UV-Vis vienen caracterizados por un comportamiento oscilatorio debido a las interferencias de la onda entrante y la reflejada (en la intercara capa-sustrato)¹ [21, 22]

¹ La forma de calcular dichos espectros fue midiendo la absorbancia y la reflectancia y por consiguiente podemos obtener la transmitancia y solo ésta última se pasa en porcentaje ($A + R + T = 1$)

A partir del análisis de estas oscilaciones es posible obtener información sobre el índice de refracción, coeficiente de extinción y espesor de las capas. También es posible determinar E_g , conocida como energía de banda prohibida para las láminas delgadas, considerando que el TiO₂ es un semiconductor de zona de energía prohibida con transición indirecta permitida. Tal información se obtiene a partir de la representación de $(A \cdot h\nu)^{1/2}$ (A: absorbancia) frente a $h\nu$ y extrapolando a cero; esto último conocido como la ecuación de Kubelka Munk.

La **Figura 6.5** representa la forma de obtener los espectros UV-Vis experimentalmente, en la que el haz de luz atraviesa una muestra formada por una lámina delgada de espesor d e índice de refracción n depositada sobre un sustrato. El sustrato tiene un índice de refracción s y coeficiente de extinción $k=0$. El índice de refracción de la película delgada se puede expresar como un índice de refracción complejo $n = n - ik$, siendo n el índice de refracción y k el coeficiente de extinción. Si el espesor de la capa es uniforme, cuando el haz de luz atraviesa la muestra se producen efectos de interferencia entre la onda incidente y la reflejada en la intercara capa-sustrato.

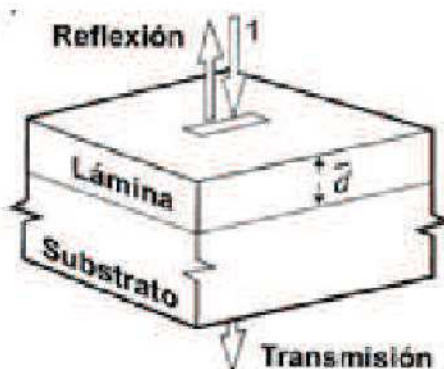


Figura 6.5.- Esquema experimental del procedimiento de obtención de un espectro UV-Vis de una película delgada depositada sobre un sustrato.

Esta interferencia origina una serie de oscilaciones como se muestra en el espectro de transmitancia de la **Figura 6.6** que presenta un acercamiento de la lámina delgada L Fe-TiO₂ 3 *. Se incluyen también el espectro de transmisión del vidrio (Ts) y las curvas de las envolventes (TM y Tm) que pasan por el máximo

y el mínimo de las oscilaciones del espectro cuyos parámetros ópticos y espesor se quiere calcular.

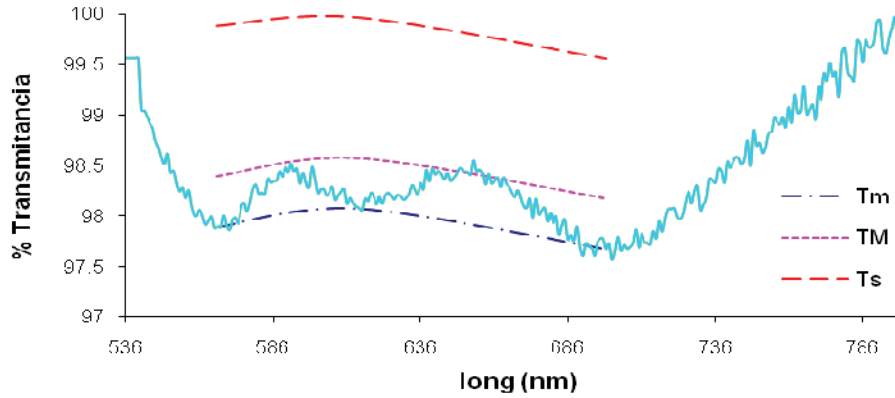


Figura 6.6. Acercamiento del espectro de absorción UV-Vis de la lámina delgada de Fe-TiO₂ 3*. La envolvente de los máximos (TM) y los mínimos (Tm) se representan mediante la línea de puntos.

6.3.3. Cálculo de energía de banda prohibida. (Eg).

La energía de banda prohibida (Eg) de las láminas delgadas se puede calcular de los datos de absorción.

La transmitancia de las láminas está dada por la ecuación:

$$T = (\exp(-\alpha t)) \dots \dots \dots (6.2)$$

Donde α es el coeficiente de absorción t es el espesor de la lámina.

Para las transiciones directas de banda a banda, la dependencia con la energía de α puede describirse por la función de Kubelka-Munk.

$$(h\nu)\alpha = A_1(h\nu - E_g)^{m/2} \dots \dots \dots (6.3)$$

Donde $h\nu$ es la energía del fotón, A_1 es un parámetro independiente de la energía del fotón para las transiciones respectivas y E_g es la energía del ancho de banda prohibida y m es un valor que depende del tipo de transición del semiconductor; $m= 1$ transición directa permitida, $m= 3$ transición directa prohibida, $m=4$ transición indirecta permitida, $m = 6$ transición indirecta prohibida. Para el TiO₂, $m=4$.

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = A_1(h\nu - E_g) \dots \dots \dots (6.4)$$

En la práctica, lo que se hace es la extrapolación de una línea recta que pasa por los puntos experimentales, donde el ascenso en la absorción es muy pronunciado, hacia el eje de las abscisas (donde el coeficiente de absorción es cero). El punto de intersección de la línea recta con el eje de las abscisas corresponde al valor de la E_g .

6.3.4. Estudio de adherencia de la lámina delgada.

Con el fin de estudiar la velocidad de disolución de las diferentes láminas delgadas, se llevó a cabo el ensayo de disolución, en las condiciones de suspensión de los catalizadores llamadas condiciones drásticas, y en las de reacción. En el primer caso se utilizaron tres muestras de cada lámina. Cada muestra fue colocada en un recipiente con alcohol y agua en proporciones iguales y ajustado el pH a 10 posteriormente se llevaron a un ultrasonido. **Ver sección 6.4.4**

La disolución de las láminas fue determinada a partir de mediciones de pérdida de peso de cada muestra, obteniendo así los porcentajes de pérdida de peso según la siguiente ecuación:

$$\%W = \frac{W_0 - W}{W_0} * (100) \dots \dots \dots (6.5)$$

Donde W_0 es el peso inicial de la muestra y W es el peso de la muestra a cada período de tiempo.

El estudio fue realizado durante un período de 6 días durante ese tiempo se realizó el siguiente procedimiento: las muestras se mantuvieron a temperatura ambiente, las mediciones de peso se determinaron cada 5 minutos, el tiempo total

de la prueba fue de 30 minutos. Para ello, las muestras fueron colocadas sobre papel absorbente a temperatura ambiente y posteriormente secadas a 400 °C durante 1 hora, se dejaron enfriar a temperatura ambiente se pesaron, utilizando una balanza analítica.

6.3.5. Estudio de la solubilidad de la lámina delgada en medio de reacción.

En este caso se utilizó como medio disolutivo el medio de reacción durante la actividad fotocatalítica, esto fue durante la evaluación de degradación del ácido 2,4-D a una concentración de 40 ppm teniendo un pH 5; dicha reacción se realizó en un fotoreactor, a presión atmosférica con agitación y burbujeando aire seco con un flujo de 1 mL/min a 33 °C, la reacción se mantuvo durante 4 horas, una vez pasado este tiempo la lámina delgada fue secada a 400 °C 1 hora y posteriormente se dejó enfriar a temperatura ambiente para ser pesada. **Ver sección 6.4.5**

6.3.6. Determinación de la fotoactividad.

La actividad fotocatalítica de los catalizadores, se evaluó con la degradación del ácido 2,4-D (Aldrich), en fase acuosa. Dicha reacción se realizó en un fotoreactor, a presión atmosférica con agitación y burbujeando aire seco con un flujo de 1 mL/min a 33 °C, la reacción se mantuvo durante 4 horas tomando una alícuota de 3 mL cada 30 min.

El reactor fue irradiado con una lámpara de Kr UVP Pen Ray 90-0014-01 (radiación visible).

La masa de catalizador utilizada fue de una lámina delgada en 200 mL de solución acuosa con 40 ppm de ácido 2,4-D.

6.3.7. Estudio de las propiedades microestructurales "Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)"

Para realizar este estudio se utilizó un microcopio electrónico de Barrido de marca Carl Zeiss, modelo DSM-940^a con panel extendido de alto vacío con 30 kV de aceleración y una resolución de 6 nm. Es posible adquirir imágenes en forma digital o analógicamente, con este último método de adquisición es posible obtener la información ya sea por medio de placas de negativos o con impresiones instantáneas. Ver **Figura 6.7**



Figura 6.7. Equipo de microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

A las láminas delgadas se les realizó un recubrimiento de oro con un equipo para realizar sputtering, el recubrimiento es de unos cuantos nanómetros. El equipo es de marca Baltec, modelo SCD050, este paso se realizó con la finalidad de no perder detalles de la estructura de la lámina delgada y no tener problemas con el vidrio común. **Figura 6.8**



Figura 6.8. Equipo de microscopio para realizar sputtering de oro

6.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La **Tabla 6.1** presenta la nomenclatura de las láminas delgadas obtenidas por el método de giro que se formaron depositando 1 mL sobre el sustrato de vidrio, el espesor del deposito se controló ajustando el giro del instrumento a 700 revoluciones por minuto (RPM), el proceso se repitió 12 veces para obtener el espesor final de la lámina delgada, las muestras obtenidas se etiquetaron como: L Fe-TiO₂ 3 *, L Fe-TiO₂ 3**, L Fe-TiO₂ 5* y LFe-TiO₂ 5**.

Tabla 6.1. Nomenclatura utilizada para la designación de los catalizadores.

Muestra	Velocidad de giro para la formación de la lámina (rpm)	Tratamiento térmico para fijarlo al sustrato (° C)	Número de capas
L Fe-TiO ₂ 3*	700	400	12
L Fe-TiO ₂ 3**	700	400	12
L Fe-TiO ₂ 5*	700	400	12
L Fe-TiO ₂ 5 **	700	400	12

6.4.1. Difracción de rayos-X

Para estudiar las características de la capa microcristalina de las láminas delgadas de Fe-TiO₂ depositadas sobre vidrio, se utilizó la técnica de difracción de rayos X con incidencia haz rasante (GIXRD por sus siglas en ingles) para eliminar la contribución de información relacionada al sustrato. En la técnica GIXRD, el ángulo de incidencia del haz de rayos X permanece fijo en un valor bajo con respecto a la superficie de la muestra cambiando el ángulo de difracción en 2θ. Este procedimiento permite una mejora de la señal difractada procedente de la lámina delgada, lo que revela información sobre la microestructura de la muestra, la reflexión de Bragg aumenta de anchura debido a las características microestructurales como la distribución, forma de microcristales y la reducción de los tamaños de los cristalitos.

La **Figura 6.9** presenta los difractogramas de rayos X con incidencia haz rasante (GIXRD) de las láminas delgadas L Fe-TiO₂ 3*, L Fe-TiO₂ 5*, donde se observa que la fase cristalina no sufre modificaciones durante el proceso de formación de láminas delgadas.

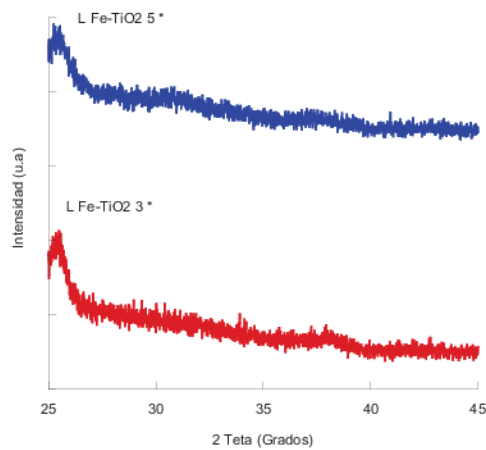


Figura 6.9. Difracción de rayos X con incidencia haz rasante (GIXRD) de las láminas delgadas L Fe-TiO₂ 3* y L Fe-TiO₂ 5*.

La **Figura 6.10** muestra la difracción de rayos X con incidencia haz rasante (GIXRD) de las láminas L Fe-TiO₂ 3** y L Fe-TiO₂ 5**, estos patrones indican la modificación que tuvieron los materiales en forma de polvo (**Figura 4.2**) al someterse al proceso de formación de las láminas delgadas, formando microcristales como lo muestra el GIXRD donde se observa, una mayor anchura de la reflexión de Bragg debido a la estructura microcristalina de la superficie. En ambos difractogramas, la señal del sustrato está completamente excluida. La microestructura de las láminas delgadas obtenidas no afectan las propiedades físicas de los materiales, como la Eg.

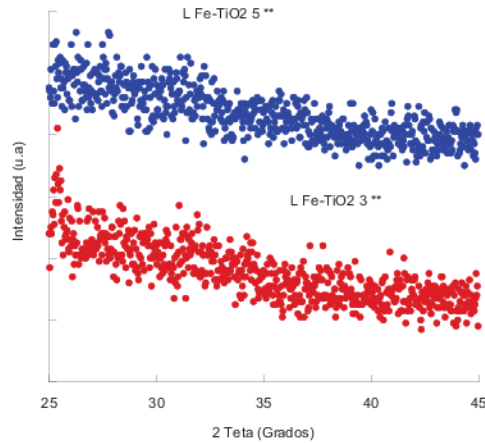


Figura 6.10. Difracción de rayos X con incidencia haz rasante (GIXRD) de las láminas delgadas L Fe-TiO₂ 3** y L Fe-TiO₂ 5**.

6.4.2. Propiedades Ópticas.

Absorción UV-Visible de láminas delgadas. Las propiedades ópticas de las láminas delgadas de TiO₂ se han estudiado mediante la espectroscopia de absorción UV-Vis.

Los espectros de las láminas delgadas presentan oscilaciones que son el resultado de fenómenos de interferencia producidos entre el haz incidente y la porción de éste reflejada en la intercara capa/sustrato.

El índice de refracción del sustrato se puede expresar como:

$$S = \frac{1}{T_s} + \sqrt{\frac{1}{T_s^2} - 1} \dots\dots\dots(6.6)$$

Donde Ts representa el valor de la transmitancia del sustrato (vidrio sódico cálcico), obteniéndose un valor para el índice de refracción del sustrato de **s = 1.69**.

Para la obtención de las constantes ópticas y espesor de la lámina delgada hay que tomar los valores de los máximos y los mínimos de las oscilaciones en la zona de transmitancia. Es conveniente trazar las envolventes T_M y T_m que pasan por dichos máximos y mínimos y sobre ellas, tomar el par de valores correspondientes, así como el valor de la longitud de onda. Aquí hay que proceder con especial cuidado porque para cada valor de un máximo del espectro, su mínimo no corresponde con ningún punto del espectro sino a un punto de la envolvente T_m, y viceversa. Una vez tomados los valores de transmitancia de los máximos y los mínimos del espectro de transmisión, el índice de refracción de la lámina delgada ha cada longitud de onda se puede calcular a partir de la siguiente formula:

$$n = \sqrt{N + \sqrt{N^2 - S^2}} \dots\dots\dots(6.7)$$

Donde

$$N = 2S(T_M - T_m / T_m / T_M \times T_m) + (S^2 + 1) / 2 \dots\dots\dots(6.8)$$

Para calcular el espesor, es preciso utilizar la ecuación que describe el fenómeno de interferencia:

$$2nd = m\lambda \dots\dots\dots(6.9)$$

En la que m es un número entero o semientero. A partir de la ecuación (6.9) es evidente que si **n1** y **n2** son los índices de refracción en dos máximos o mínimos consecutivos situados a λ₁ y λ₂, el espesor se puede calcular como:

$$d = \lambda_1 \lambda_2 / 2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1) \dots\dots\dots(6.10)$$

Esta última expresión es muy sensible a los errores en **n**. Sin embargo, se puede realizar la media de **d** y junto con los valores de **n**, a cada longitud de onda, calcular **m**, (utilizando la **ecuación 6.9**). Así se obtienen valores de **m** próximos a valores enteros o semienteros. Si aproximamos dichos valores de **m** a valores exactos de números enteros o semienteros, podemos recalculer **d** de nuevo utilizando la **ecuación 6.9**. Con ello se obtienen valores de espesor a diferentes longitudes de onda mucho más precisos. Se puede así considerar que una media

de esos valores es el valor real de espesor de la lámina delgada para distintos valores de λ . Utilizando este espesor, y la **ecuación 6.9** se puede recalcularse **n**. La **Tabla 6.2** muestra los valores calculados para la lámina delgada cuyo espectro de transmisión UV-Vis se representan en la **Grafica 6. 6**. Las tres primeras columnas representan los valores de longitud de onda y de transmitancia de los máximos y los mínimos que pasan por las envolventes.

La cuarta columna representa el índice de refracción utilizando la **ecuación 6.7** y la quinta, el espesor calculado para cada pareja de máximos y de mínimos posibles. La media de estos valores nos ayuda a calcular los valores aproximados de **m** (columna seis). Estos valores se aproximan a sus valores exactos de número entero o semientero (columna siete). Las dos últimas columnas corresponden a los valores corregidos de **n** y **d**.

Tabla 6.2. Parámetros utilizados y resultados obtenidos al aplicar el método numérico de Swanepoel al espectro de transmisión UV-Vis de la **Grafica 6.6**.

$\lambda=(nm)$	TM	Tm	n	d (Å)	m	m corr	ncorr	d corr (Å)
537	0,99	0,97	1,67	9913	61	6	0,16	9913
567	0,98	0,97	1,64	15688	90	4	0,072	15688
598	0,98	0,97	1,64	30170	166	4	0,039	30170
613	0,98	0,98	1,64	14705	78	3	0,062	14705
654	0,98	0,97	1,65	14164	71	2	0,046	14164
701	0,98	0,97	1,65			suma	0,38	84642
						promedio	0.002	16928 Å
								169 nm

De la media de los valores de la cuarta columna (**n**) se obtiene el valor del índice de refracción para la lámina delgada ($n = 1.65$) y de la media de la última columna el valor de espesor (**169 nm**).

Cálculo del coeficiente de absorción en la región de baja y media absorción usando la siguiente ecuación: [21]

$$\alpha = -1/d \left\{ \ln \left[\frac{E_M - [E_M^2 - (n^2 - 1)(n^2 - 5.06)]^{1/2}}{(n - 1)^3 (n - 2.25)} \right] \right\} \dots\dots\dots(6.11)$$

$$E_M = \frac{12n^2}{T_{\min}} - (n^2 - 1)(n^2 - 2.25) \dots\dots\dots(6.12)$$

Cálculo del coeficiente de absorción en la región de alta absorción utilizando la siguiente relación [21].

$$\alpha = -1/d \left\{ \ln \left[\frac{(n+1)^3 (n+2.25)T}{24n^2} \right] \right\} \dots\dots\dots(6.13)$$

El vidrio utilizado como sustrato presenta absorción a longitudes de onda corta (280 nm), por lo tanto no afecta la absorción de las láminas preparadas por encima de 325 nm.

Sin embargo, a longitudes de onda menores, cercanas a la energía de banda prohibida, las pérdidas por dispersión están dominadas por la absorción fundamental, obteniéndose la siguiente relación, ver **ecuación 6.14**. [23].

$$\alpha(\lambda) = \frac{\ln\left(\frac{1}{T}\right)}{d} \dots\dots\dots(6.14)$$

El coeficiente de absorción por encima del umbral de absorción fundamental sigue una dependencia $\alpha = (Eg)^m$, el exponente $m = 1/2$ es característico de una transición directa; para la transición indirecta ($m = 2$). Para energías $h\nu > Eg$, el material absorbe los fotones, en cambio para $h\nu < Eg$, los fotones no son absorbidos y $\alpha = 0$.

La **Figura 6.11** muestra las láminas delgadas L Fe-TiO₂ 3* y L Fe-TiO₂ 5*, la diferencia de los tonos amarillentos en la coloración es ocasionado por el contenido de hierro.

Las láminas delgadas L Fe-TiO₂ 3** y L Fe-TiO₂ 5**, se diferencian de las de anatasa por presentar colores más intensos debido al tratamiento térmico, que se dio al polvo precursor (800°C).

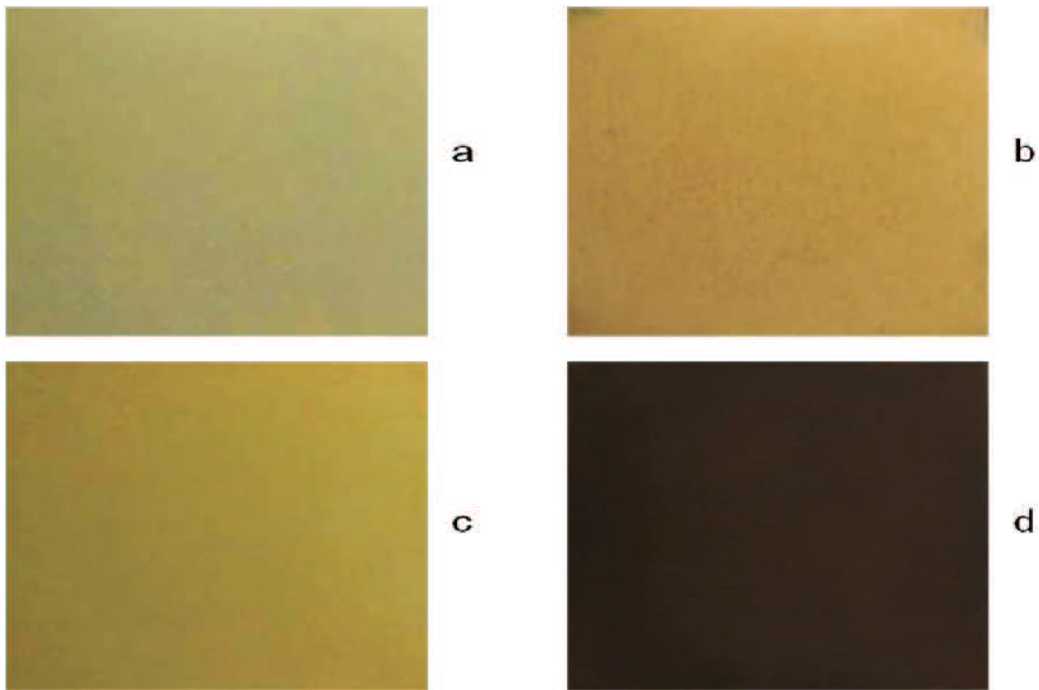


Figura 6.11. Láminas delgadas donde: a) L Fe-TiO₂ 3*, b) L Fe-TiO₂ 3**, c) L Fe-TiO₂ 5*, d) L Fe-TiO₂ 5**.

6.4.3. Determinación de la energía de banda prohibida Eg.

Para materiales semiconductores con transiciones indirectas como los que se estudian en este trabajo, **ver capítulo 4**; en la región espectral cercana a la Eg se cumple la función de Kubelka-Munk que usualmente se escribe como $\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2}$. Los valores de Eg se determinan por la extrapolación de una línea recta donde el ascenso en la absorción es muy pronunciado:

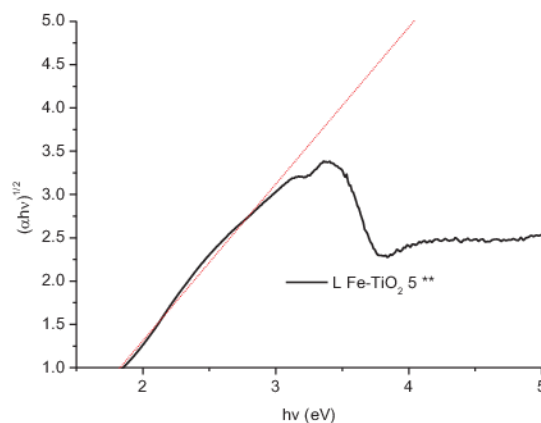


Figura 6.12. Función Kubelka-Munk en función de la energía, de la L Fe-TiO₂ 5**

Todas las muestras presentan un espectro de absorción semejante al de L Fe-TiO₂ 5**, **Figura 6.12** el cual se atribuye a la transición electrónica del orbital 2p del oxígeno al orbital 3d del titanio, el hierro desplaza hacia la región visible la Eg, en función de su concentración en la lámina delgada; **Tabla 6.3**, esto se atribuye a que el Fe³⁺ acepta electrones, lo cual coloca la energía de Fermi cerca de la banda de valencia donde se encuentra el orbital 2p del oxígeno y los electrones que unen a los átomos en el sólido, como consecuencia disminuye la Eg.[24, 25]

La **Tabla 6.3** muestra los parámetros ópticos donde el espesor de las láminas delgadas se encuentra en la misma magnitud de 700 nm, mientras que el índice de refracción es menor en las láminas que provienen de fase cristalina anatasa, siendo éstas las que presentan mayor Eg, el coeficiente de absorción está relacionado a la Eg siendo menor éstos en la lámina delgada L Fe-TiO₂ 5**.

Tabla 6.3. Parámetros calculados de las láminas delgadas.

Muestra	Espesor d (nm).	Índice de refracción (n)	Eg (eV)	coeficiente de absorción α (cm ⁻¹)
L Fe-TiO ₂ 3*	724	1.69	2,8	0.047
L Fe-TiO ₂ 3**	679	2.96	2,6	0.045
L Fe-TiO ₂ 5*	761	1.69	2,2	0.042
L Fe-TiO ₂ 5**	710	2.13	1,2	0.032

El índice de refracción (n) del vidrio común es n= 1.5, por lo que los valores reportados en la **Tabla 6.3** es la suma de n_{vidrio} más n_{TiO₂} referencia o dopado dependiendo el caso.

6.4.4. Estudio de adherencia de la lámina delgada.

La **Figura 6.13** muestra el porcentaje de catalizador perdido en las láminas delgadas a condiciones en las cuales se realizó la suspensión de los polvos (condiciones drásticas, sección 6.2.1.1), este fue calculado con la **Ecuación 6.5** que está en función del tiempo expuesto, hasta un máximo de 30 minutos, la erosión de láminas delgadas disminuye a medida que aumenta el contenido de hierro y se hace más lento cuando la lámina es más delgada.

Capítulo 6. "Resultados"

Síntesis y caracterización de láminas delgadas de Fe-TiO₂ con propiedades fotocatalíticas, evaluadas en la fotodegradación del ácido 2,4-Diclorofenoxiacético.

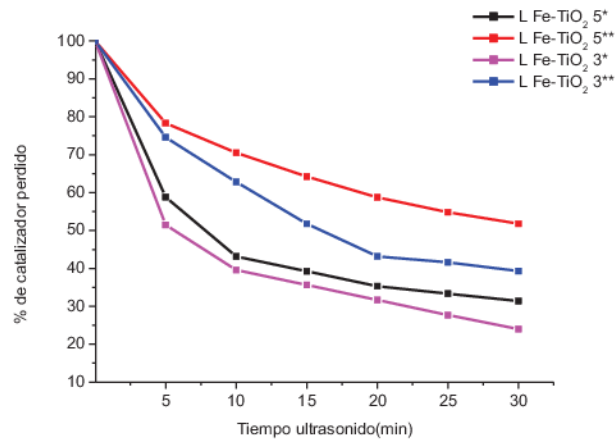


Figura 6.13. Pérdida de peso en función del tiempo en condiciones drásticas de las láminas delgadas.

6.4.5. Estudio de la solubilidad en medio de reacción.

La Figura 6.14 muestra las curvas de pérdida de peso, de las láminas delgadas en las mismas condiciones de reacción (degradación del Ácido 2,4-D), el porcentaje de pérdida fue calculado según la ecuación 6.5 en función del tiempo expuesto, hasta un máximo de 960 minutos, la erosión disminuye a medida que aumenta el contenido de Fe, siendo más resistente la lámina delgada L Fe-TiO₂ 5**.

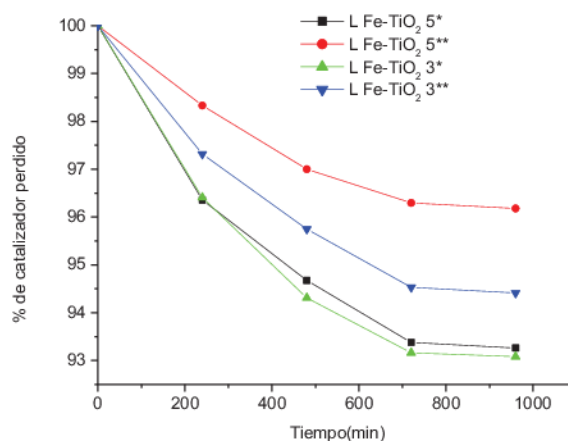


Figura 6.14 Pérdida de peso en función del tiempo de disolución en las mismas condiciones de reacción.

6.4.6. Propiedades microestructurales "Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)".

La microestructura de las láminas delgadas de Fe-TiO₂ es determinada mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM). Dicha técnica nos permite determinar la calidad de las láminas delgadas considerando factores como uniformidad en el tamaño de grano y buena dispersión.

El estudio de la microestructura de las láminas delgadas es crítico tanto por su influencia sobre las propiedades ópticas de las capas, como en relación con el comportamiento fotocatalítico de las láminas delgadas de Fe-TiO₂.

La **Figura 6.15** presenta las imágenes de SEM de las láminas delgadas de las muestras L Fe-TiO₂ 3* y L Fe-TiO₂ 5* en la **Figura 6.15 a)** se observan partículas adheridas al sustrato formando la lámina delgada, en cambio la lámina del material con 5% de hierro **Figura 6.15 b)** la adherencia sobre el sustrato es pobre y en este caso, la lámina delgada se fracturó por efecto de la evaporación del solvente.

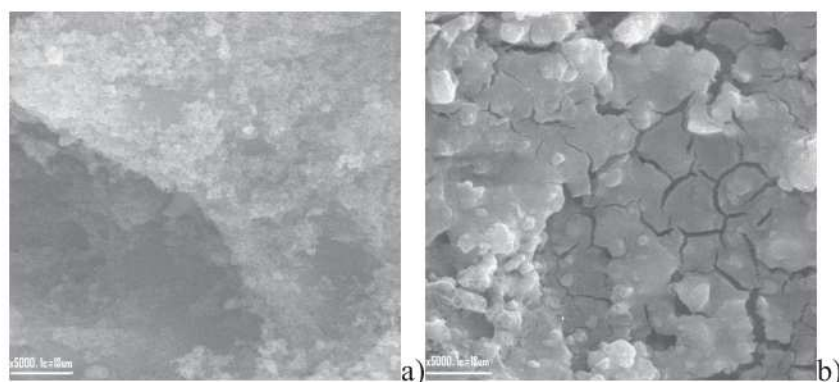


Figura 6.15. Imágenes SEM de láminas delgadas preparadas por resuspensión de sólidos. Donde a) LFe-TiO₂ 3*, b) LFe-TiO₂ 5*.

La **Figura 6.16** muestra las imágenes de las láminas delgadas L Fe-TiO₂ 3** y L Fe-TiO₂ 5**, la **Figura 6.16 a)** presenta la imagen de la lámina delgada con 3% de hierro donde se observa un aglomerado de partículas en forma de granos; la imagen de la lámina del material con 5% de Fe calcinado a 800 °C **Figura 6.16 b)**

muestra una lámina delgada compacta formada por microcristales con una textura de cavidades (rugosa).

La diferencia principal entre las láminas formadas con materiales con 3% y 5% de hierro calcinados a 400 °C y 800 °C es que en las láminas delgadas obtenidas a partir de materiales calcinados a 800 °C se forman fibras microcristalinas, se mejora la adherencia sobre el sustrato y la textura rugosa forma una cantidad importante de poros y cavidades.

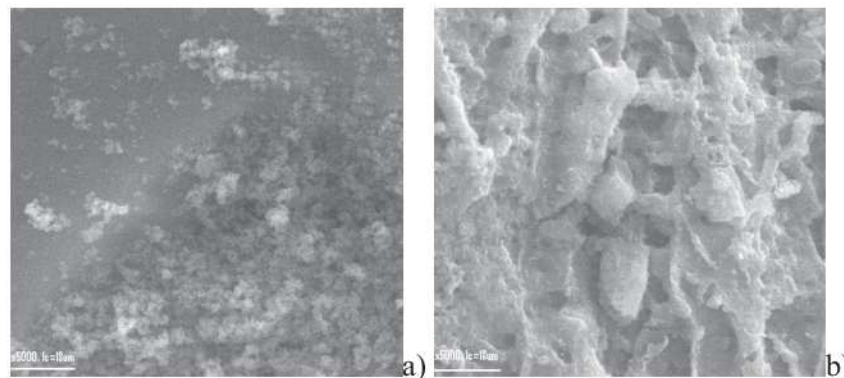


Figura 6.16. Imágenes SEM de láminas delgadas preparadas por resuspensión de sólidos. Donde a) LFe-TiO₂ 3**, b) LFe-TiO₂ 5**.

6.4.7. Actividad fotocatalítica: degradación de ácido 2,4-diclorofenoxiacético.

La fotoactividad se estudió con la degradación del ácido 2,4-D (Aldrich), en fase acuosa en las condiciones descritas en la parte experimental.

La **Figura 6.17** muestra la actividad de las láminas delgadas LFe-TiO₂ 3* y LFe-TiO₂ 5* irradiados con luz visible, la actividad es similar en ambas láminas esto se atribuye a la E_g que es de 2.8 y 2.2 eV respectivamente.

Capítulo 6. "Resultados"

Síntesis y caracterización de láminas delgadas de Fe-TiO₂ con propiedades fotocatalíticas, evaluadas en la fotodegradación del ácido 2,4-Diclorofenoxiacético.

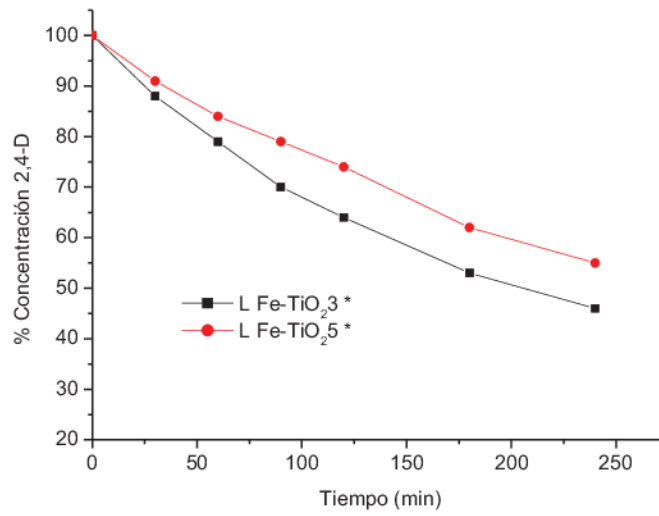


Figura 6.17. Fotodegradación ácido 2,4-D con las láminas delgadas L Fe-TiO₂ 3* y L Fe-TiO₂ 5*.

La Figura 6.18 muestra la degradación del 2,4-D con las láminas LFe-TiO₂ 3** y LFe-TiO₂ 5** irradiadas con luz visible, aumentando la fotoactividad conforme se incrementa la concentración de Fe, esto se atribuye a que la E_g de 2.6 y 1.2 eV para las láminas LFe-TiO₂ 3** y LFe-TiO₂ 5**.

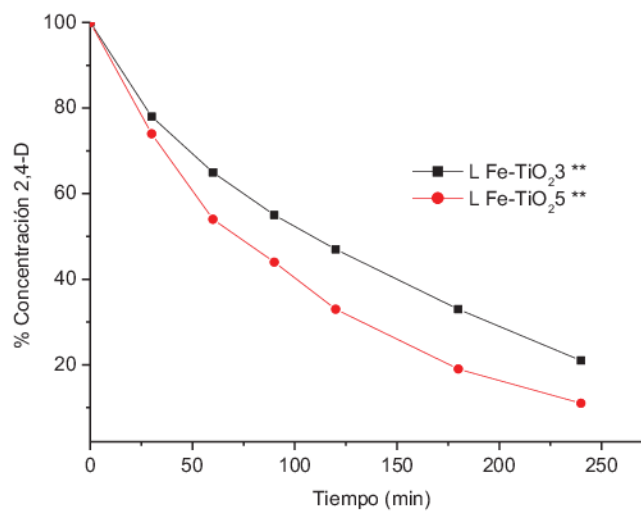


Figura 6.18. Fotodegradación del ácido 2,4-D con láminas delgadas LFe-TiO₂ 3** y LFe-TiO₂ 5**.

La **Tabla 6.5** muestra las constantes de velocidad y los tiempos de vida media para la degradación de 2,4-D con luz visible, los materiales LFe-TiO₂ 3* y LFe-TiO₂ 5* presentan menos afinidad al herbicida al igual que LFe-TiO₂ 3** debido a que presentan constantes de velocidad menores a la LFe-TiO₂ 5** que presenta una $8.9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ lo que la hace tener un menor tiempo de vida media.

Tabla 6.5. Constantes de velocidad y tiempo de vida media para la degradación del 2,4-D.

Muestra	Constante de velocidad K 10 ⁻³ (min ⁻¹)	Tiempo de vida media t _{1/2} 10 ² (min)
L Fe-TiO ₂ 3*	3.8	1.8
L Fe-TiO ₂ 3**	5.5	1.3
L Fe-TiO ₂ 5*	2.7	2.5
L Fe-TiO ₂ 5**	8.9	0.8

6.4.7.1. Mecanismo de reacción de la degradación del 2,4-D.

El **Figura 6.19** muestra una ruta propuesta de reacción general, para la degradación total (mineralización completa) del 2,4-D, se toma en cuenta todos los compuestos intermediarios encontrados en la bibliografía.

Los principales agentes oxidantes son O₂, •OH y los de reducción ⁺H en fotocatalizadores de Fe-TiO₂.

La especie más importante producida por los fotocatalizadores es •OH por su alto poder oxidativo ya que se presenta en mayor cantidad.

1-. El mecanismo comienza por el ataque de •OH al C(1)-O que une de 2,4-D, causando la ruptura de su cadena lateral para dar 2,4-diclorofenol y el ácido glicólico.

2-. Puede reaccionar el •OH con el 2,4-diclorofenol hidroxilando el C(5) o C(4) produciendo la 2-clorobenzoquinona y 2,4-diclororesorcinol, el ion cloro perdido se reduce.

3-. Se desclora la 2-clorobenzoquinona y el 2,4-diclororesorcinol por la reacción con •OH dando como productos los ácidos maleico y ácido fumárico que se oxidan a ácido oxálico.

Este ácido también puede formarse por un camino paralelo que involucra hidroxilación del ácido glicólico, previamente formado de la dehidrogenación del

Capítulo 6. "Resultados"

Síntesis y caracterización de láminas delgadas de Fe-TiO₂ con propiedades fotocatalíticas, evaluadas en la fotodegradación del ácido 2,4-Diclorofenoxiacético.

ácido glicólico inicialmente formado. La transformación de todos estos ácidos carboxílicos en el ácido del oxálico se acelera cuando más •OH se generan en el medio por el burbujeo de aire seco. El ácido oxálico establece la vía de mineralización a CO₂ por la acción de •OH. [12]

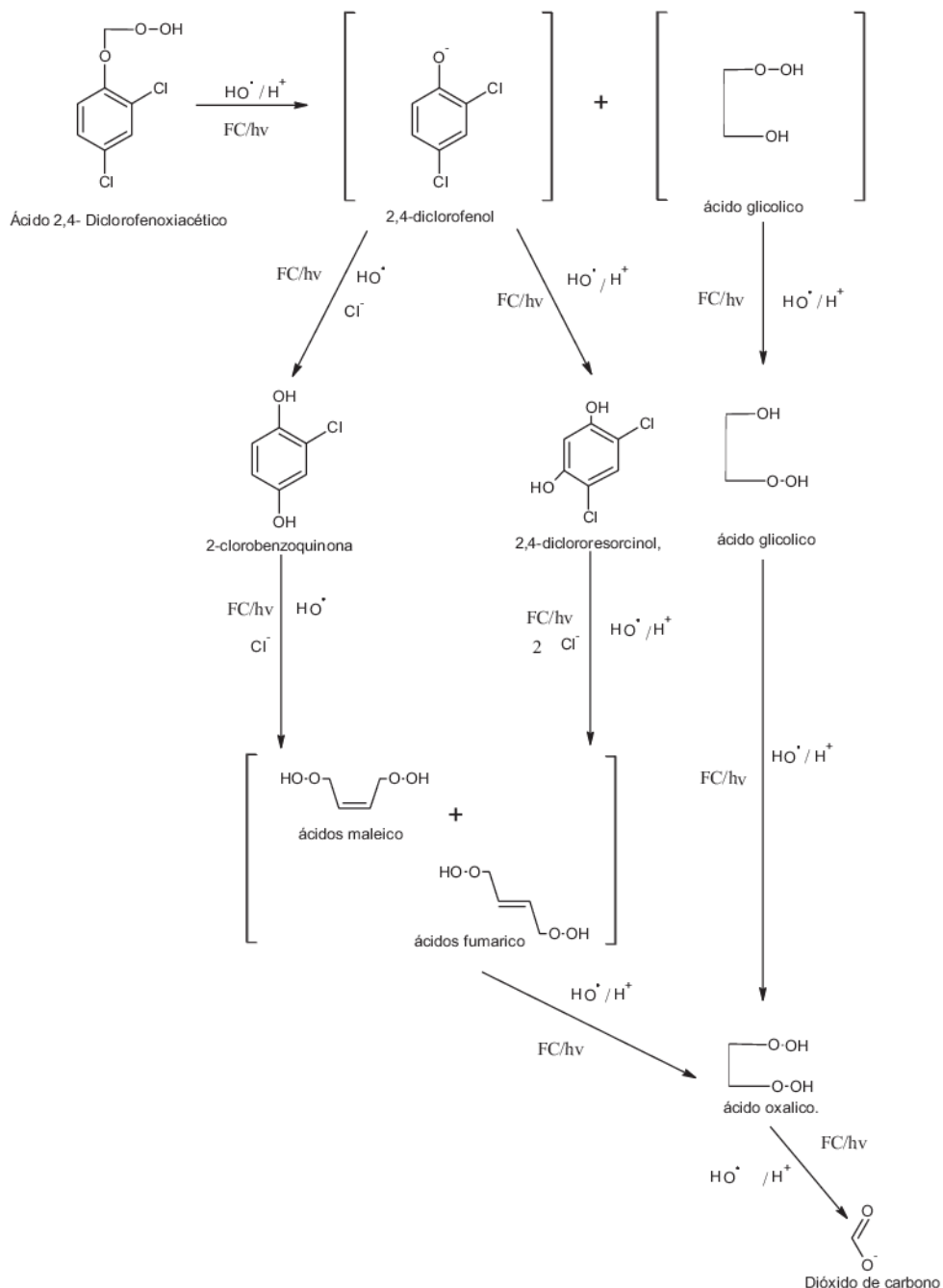


Figura 6.19. Mecanismo de degradación del ácido 2,4 D por fotocatalisis del Fe-TiO₂.

6.5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] K.J. Lethy, D. Beena, R. Vinod Kumar, V.P. Mahadevan Pillai and V. Ganesan, *Applied Surface Science*, 254, (2008), 2369–2376.
- [2] M. Kitano, M. Takeuchi, M. Matsuoka, J. M. Thomas and M. Anpo, *Catalysis Today*, 120, (2007), 133–138.
- [3] C. Wang and T. Wang, *Physica E*, 14, (2002), 242-250.
- [4] M. Langlet, A. Kim, M. Audier and J.M. Herrmann, *Journal of Sol-Gel Science y technology* 25, (2002), 223-234.
- [5] H. Wingkei, C. Jimmy, A. Yu and L. Shuncheng, *Applied Catalysis B: Environmental* 73, (2007), 135–143.
- [6] S. Yamamoto, T. Sumita and A. Miyashita, *Thin Solid Films*, 401, (2001), 88-93.
- [7] M. Nakamura, S. Kato, T. Aoki and L. Sirghi, *Thin Solid Films*, 401, (2001), 138-144.
- [8] J. Lee and B. Kim, *WaterResearch*, 36, (2002), 1776-1782.
- [9] J. Chen and L. Eberlein, *Journal of Photochemistry Photobiology A: Chemistry* 148, (2002), 183-189.
- [10] M. Langlet, A. Kim, M. Audier, C. Guillard, and J.M. Hermann, *Thin Solid Films* 429, (2003), 223-234.
- [11] O. Ozcan, F. Yukruk, E.U. Akkaya and D. Uner, *Applied Catalysis B: Environmental*, 71, (2007), 291–297.
- [12] I.A. Montoya, T. Viveros, J.M. Domínguez, L.A. Canales and I. Schifter, *Catal. Lett.*, 15, (1992), 207-217.
- [13] N. Kojitani, H. Umemura, M. Toyoda and M. Inagaki, *Appl. Surf. Sci.*, 196, (2002), 429-438.
- [14] S. Dohshi, M. Takeuchi and M. Anpo, *Catalysis Today*, 85, (2003), 199–206.
- [15] M. Matsuoka, M. Kitano, S. Fukumoto, K. Iyatani, M. Takeuchi and M. Anpo, *Catalysis Today*, 132, (2008), 159–164.
- [16] J. Yu; X. Zhao and Q. Zhao, *Thin Sol. Films*, 379, (2000), 7-14.
- [17] M.M. Abdel-Aziz, I.S. Yahia and L.A. Wahab, *Applied Surface Science*, 252, (2006), 8163–8170.
- [18] J. Sanchez-Gonzalez, A. Diaz-Parralejo and A.L. Ortiz, *Applied Surface Science*, 252, (2006), 6013–6017.
- [19] P. Sudhagar, R. Sathyamoorthy and S. Chandramohan, *Applied Surface Science*, 254, (2008), 1919–1928.
- [20] K.J. Lethy, D. Beena, R. Vinod Kumar, V.P. Mahadevan Pillai, V. Ganesan and V. Sathe, *Applied Surface Science* 254, (2008), 2369-2376.

Capítulo 6. "Resultados"

Síntesis y caracterización de láminas delgadas de Fe-TiO₂ con propiedades fotocatalíticas, evaluadas en la fotodegradación del ácido 2,4- Diclorofenoxiacético.

- [21] R. Swanepoel. J. Phys. E 16, (1983), 1213 -1222.
- [22] W. Kee-Rong and C. Ting-Pin , Applied Catalysis B: Environmental, 80, (2008) 313-320.
- [23] D. Mardare, M. Tasca, M. Delibas and G.I. Rusu, Appl. Surf. Sci., 156, (2000), 200-206.
- [24] T López, E Sánchez, P Bosch, Y Meas. and R. Gómez, Materials Chemistry and Physics, 32, (1992), 141-152.
- [25] A. T. Pastón and L. Thien-Nga, Physical. Review. B, 57, (1998), 1579-1584.

Capítulo 7.

“Resultados”

Desactivación (muerte) de *E. coli* por fotocátalisis de
láminas delgadas de Fe-TiO₂.

ÍNDICE

Resumen	115
7.1. INTRODUCCION	115
7.2. ANTECEDENTES	117
7.3. METODOLOGÍA DE TRABAJO.	119
7.3.1. Elaboración de medios de cultivos	119
7.4. MATERIAL Y MÉTODO	120
7.5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	123
7.5.1. Cinéticas de desinfección.....	126
7.5.2. Mecanismo de eliminación de <i>E.coli</i>	127
7.6. BIBLIOGRAFÍA	128

Resumen

La actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados vía sol-gel de TiO₂ dopado al 3 y 5 % de Fe en peso y calcinados a 400 y 800 °C para obtener sus fases activas anatasa y rutilo respectivamente, fueron resuspendidos para formar las láminas delgadas (catalizadores soportados) por el método de giro y calcinadas a temperatura de 400 °C con el objetivo de fijarlas al soporte y sin modificar sus características estructurales y texturales. Dicha actividad se evaluó en la desactivación de la bacteria *E. coli* utilizando luz visible.

Se encontró que *E. coli* es fuertemente eliminada con los catalizadores L Fe-TiO₂ 5% fase cristalina rutilo.

Palabras Claves: Láminas delgadas, anatasa, rutilo; Fe-TiO₂; *E. coli*, luz visible, fotodesactivación.

7.1. INTRODUCCION

El tratamiento de agua es de gran importancia para la gran mayoría de los países; se han utilizado métodos como la digestión biológica, oxidación química entre otras, para la eliminación de los microorganismos dañinos o contaminantes industriales provenientes de los efluentes, sin embargo, éstos métodos no son tan eficientes, lo cual hace posible la búsqueda de nuevas tecnologías, como la fotocátalisis.

El fotocatalizador soportado (láminas delgadas) es una gran alternativa en el tratamiento y desinfección del agua ya que es un sencillo fotomaterial que elimina agentes patógenos (bacterias, virus y otros microorganismos) de aguas así como materia orgánica muerta, pudiendo llegar a su mineralización. También es eficaz en la degradación de compuestos orgánicos tóxicos y contaminantes. [1, 2, 3]

Esta tecnología, ofrece una alternativa inocua en todos los entornos relacionados con el tratamiento del agua gracias a que se logra activar con luz (UV o visible) y no utiliza ningún elemento o compuesto químico ni tampoco lo genera, por lo tanto respeta las características fisicoquímicas del agua, sin cambiar su conductividad, ni el "pH", ni precipitar sales; eliminando las sustancias químicas y biológicas potencialmente peligrosas para la salud y el medio ambiente. [4, 5]

Como desinfectante la fotocátalisis del TiO₂ actúa rompiendo las cadenas de proteínas, por lo que destruye cualquier microorganismo vivo, desnaturalizando su ADN y destruyendo otras estructuras celulares por lo que impide la regeneración y la creación de resistencias.

Los catalizadores soportados (láminas delgadas) permite la implantación segura de sistemas para el tratamiento de agua y aire por medio de la fotocátalisis; reportes científicos, estiman que es un 150% más eficaz que una concentración de cloro de 2 ppm (elevadísima y muy corrosiva), sin emplear ningún desinfectante químico y eliminando por tanto los riesgos de toxicidad y corrosión; las reacciones se producen a escala nanométrica en la superficie de una lámina delgada, activado por una lámpara de Luz (UV o visible).

Frente a métodos convencionales en la desinfección de aguas en piscinas y balnearios, la fotocátalisis aporta ventajas evidentes. Al reducir al mínimo el cloro o bromo residual en el agua, elimina problemas dermatológicos, respiratorios, bajo rendimiento deportivo, etc, así como la formación de cianuros, halogenuros y trihalometano (sustancias potencialmente carcinógenas) derivados de la reacción de las cloraminas secundarias con la materia orgánica, degradando también bisfenol, dioxinas y otros contaminantes orgánicos con diferentes grados de eficiencia.

Las aplicaciones de la fotocátalisis de materiales soportados son múltiples, destacando los entornos Industriales (Plantas embotelladoras, Industria cárnica,

explotaciones ganaderas, etc.) Torres de refrigeración en construcciones, agua de consumo en yates, cruceros y otros buques, riego en cultivos selectos, plantas y mini-estaciones móviles de campaña para la desinfección instantánea de agua para el ejército y protección civil (captada de charcos, ríos, lagos, conducciones dañadas, etc.), deportivos (piscinas, jacuzzis, etc).

Además de tener aplicaciones fotoquímicas el TiO₂ en forma de lámina delgada se utiliza en sensores, capacitores, dispositivos electrónicos, celdas solares, protección de materiales. Por su excelente biocompatibilidad y hemocompatibilidad, es útil en el campo médico-biológico. [6, 7]

El presente trabajo tiene como finalidad desactivar *E. coli* mediante fotocátalisis de Fe-TiO₂ soportados en vidrio común activada con luz visible.

7.2. ANTECEDENTES

El TiO₂ soportado o inmovilizado en diversos materiales como: vidrio, fibras ópticas, piedra pómez y acero inoxidable, se han estudiado ampliamente. [8, 9]

La eficiencia fotocatalítica del TiO₂ soportado en vidrio, cemento, ladrillo rojo y fibra orgánica, usando diferentes técnicas son comparadas con la eficiencia fotocatalítica en suspensión del TiO₂, para la degradación de 3-ácido nitrobencensulfónico (3-NBSA) y ácido 4-nitrotoluensulfónico (4-NTSA). En todos los casos la fijación de TiO₂ soportado en sólidos, reduce apreciablemente la eficiencia fotocatalítica. Los mejores resultados se obtienen con TiO₂ en fibras inorgánicas, reporta Rachel y col. [10]

Recientemente se han preparado fotocatalizadores en forma de láminas delgadas tanto por métodos de vía húmeda. (Por ejemplo, sol-gel, spray pirolisis, y técnicas relacionadas) [11, 12] como por vía seca (por ejemplo, deposición física o química desde fase vapor, y otras técnicas). [13, 14]

Entre estos últimos métodos de síntesis debemos mencionar de manera específica el uso de la deposición química desde fase vapor activada por plasma (PECVD) que, junto con un control de la temperatura durante la deposición [15, 16] puede hacer factible la síntesis de láminas de diferentes características y propiedades.

Estudios sistemáticos con fotocatalizadores de TiO₂ en forma de polvo han permitido establecer correlaciones entre la fotoactividad y características tales como su estructura, tamaño de partícula, área superficial, etc. [17, 18, 19]

Como se mencionó en el **Capítulo 5 y 6** el proceso fotocatalítico consta de distintas fases de reacciones químicas que generan especies reactivas que pueden provocar daños mortales sobre diversos microorganismos. [20]

Las especies reactivas con el oxígeno son capaces de romper o dañar células, funciones virales o estructuras de las mismas provocando así la inactivación de numerosos microorganismos.

Los radicales hidroxilos formados en presencia de agua a partir de los huecos fotogenerados no pueden difundir desde la superficie del TiO₂ hasta el seno de la disolución. Para una célula o un virus en contacto con la superficie del TiO₂ puede darse la transferencia directa de un electrón o un hueco al microorganismo o alguno de sus componentes. Si las partículas de TiO₂ son suficientemente pequeñas, éstas pueden penetrar en la célula y los mecanismos del proceso fotocatalítico darse en su interior [21]

Los tamaños relativos de los microorganismos y el catalizador más empleado en fotocátalisis, el TiO₂ P-25 fabricado por Degussa (Alemania), pueden dar una idea de cómo se da el proceso (**Figura 7.1**). La orientación de las partículas y microorganismos, su carga eléctrica superficial (membrana celular negativa y superficie de TiO₂ cargada en función del pH), así como su tamaño serán parámetros clave a la hora de producirse un posible acercamiento, la posterior adsorción ó penetración de las partículas del óxido a través de la pared celular y finalmente el proceso fotocatalítico. [22]

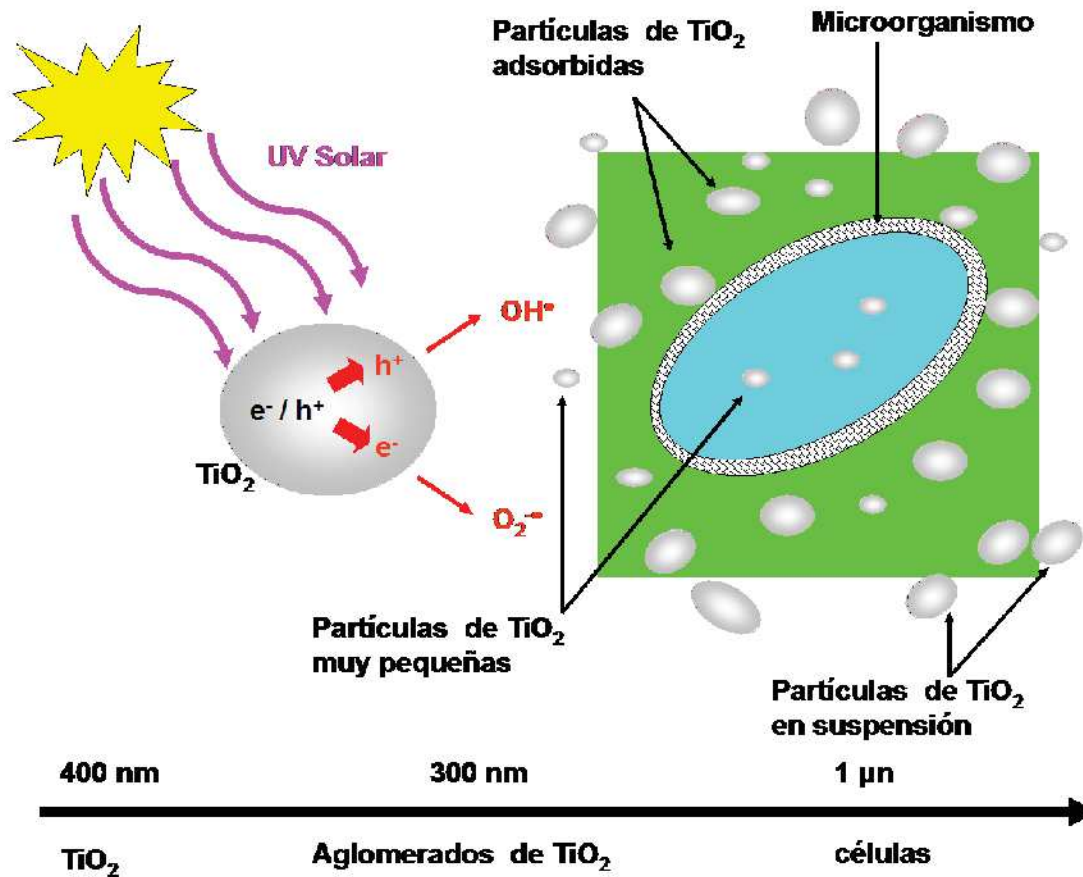


Figura 7.1. Esquema del proceso de fotocátalisis en la desactivación (muerte) de microorganismos con catalizadores en forma de polvo.

En este trabajo se examinan los aspectos cuantitativos de la desactivación de *E.coli* dentro de un pequeño reactor que contiene láminas delgadas de Fe-TiO₂ al 3 y 5 %.

7.3. METODOLOGÍA DE TRABAJO.

7.3.1. Elaboración de medios de cultivo

Ver el Capítulo 5 sección 5.3.1.

7.4. MATERIAL Y MÉTODO

Al igual que en la parte de desactivación de *E.coli* utilizando fotocatalizadores en polvo **Capítulo 5 Sección 5.4**, para activar y seguir la cinética de crecimiento de la bacteria *E. coli* se preparó el medio Luria Bertani (LB) en un matraz aforado de 1 L donde se suspendieron 10 g/L peptona de caseína, 10 g/L cloruro de sodio y 5 g/L extracto de levadura en 800 mL de agua destilada. Después se agitó la solución en una Parrilla con agitación magnética y se aforó a 1L.

Para identificar y cuantificar las bacterias *E. coli* presentes se realizó el análisis microbiológico de conteo en placa, este método es muy utilizado para determinar la cantidad de microorganismos viables.

Para realizar esta técnica se preparó el medio Eosina azul de metileno (EMB) suspendiendo 36 g de medio EMB en un matraz de 2 L con 1 L de agua destilada y se dejó reposar durante 5 minutos para posteriormente calentar a ebullición durante 1 o 2 min hasta su disolución.

A ambos medios de cultivo se les ajustó el pH a 7.2 ± 0.2 con solución de hidróxido de sodio 10 N y se esterilizaron en autoclave a 121 °C y 15 lb/plg² de presión durante 15 min.

Posteriormente el medio LB se dejó enfriar a temperatura ambiente. El medio EMB se dejó enfriar hasta los 48 °C y en un área estéril se distribuyó en cajas petri, se dejó solidificar para después incubar durante 24 h para verificar que no se hubieran contaminado.

La cinética de crecimiento se llevó a cabo en un área estéril, inoculando con 10 mL el fotorreactor que contenía 135 mL de medio LB y dos tubos con rosca que contenían 4.5 mL del mismo medio con 0.5 mL de la misma cepa. Los dos tubos que contenían los cultivos se agitaron con ayuda de un vortex para llevar a cabo la medición de la absorbancia como prueba del crecimiento en intervalos de 1 hora de tiempo. La absorbancia se midió con un espectrofotómetro a 580 nm y ambos tubos se incubaron junto con el fotorreactor a 37 °C. El crecimiento se midió como

se indico anteriormente hasta alcanzar una absorbancia de 0.525 nm aproximadamente que es cuando se llega al estado estacionario.

Como fotorreactor Batch se utilizó un vaso de precipitado de vidrio Pyrex de 250 mL el cual se colocó sobre una parrilla con agitación magnética dentro de una cámara oscura equipada con una lámpara de Kr UVP Pen Ray 90-0014-01 (radiación visible). Este fotorreactor está provisto de un sistema para fijar la lámpara y facilidad la toma de muestras durante el tiempo de ensayo. **Ver Figura 7.2**



Figura 7.2. Fotorreactor Batch utilizado en los experimentos con los catalizadores soportados (láminas delgadas).

La actividad fotocatalítica se realizo a presión atmosférica con agitación y burbujeando aire seco con un flujo de 1 mL/min a 37 °C, las reacciones se mantuvieron durante 1 hora tomando una muestra de 1 mL cada 30 min.

La masa del catalizador utilizada es una lámina delgada que tiene una dimensión de 25 cm² de superficie expuesta por cada 135 mL de medio LB previamente inoculado con *E. coli*. Todos los ensayos de desinfección fueron realizados bajo este mismo procedimiento experimental.

Para poder hacer las diluciones se prepararon 500 mL de solución salina al 0.9%, distribuyendo 9 mL de esta solución en tubos con rosca y se esterilizó en autoclave a 121 °C y 15 lb/plg² de presión durante 15 min.

La fotodesactivación se realizó una vez que la **E.coli** llega a su fase estacionaria; se toma del fotorreactor una muestra de 1 mL en condiciones estériles y se diluye en un tubo con rosca que contiene 9 mL de la solución salina siendo ésta la dilución 10⁻¹ y se agita para después tomar otra alícuota de esta dilución y diluirla en otro tubo que contiene solución salina y así hasta llegar a una dilución de 10⁻¹⁰.

Después de cada una de las diluciones se tomaron 0.05 mL con una pipeta serológica estéril de 1 mL y se sembró de forma homogénea con una asa bacteriológica estéril cada una de las diluciones por duplicado para la evaluación del tiempo 0.

El medio restante del fotorreactor se expuso a la irradiación de la luz en presencia de los catalizadores (**Tabla 7.1.**).

La **Tabla 7.1** presenta la nomenclatura de las láminas delgadas que se sintetizaron, ver sección **Capítulo 6** sección **6.2.1.3. Elaboración de láminas delgadas**

Tabla 7.1 Nomenclatura utilizada para la designación de los catalizadores, 400 °C y 800 ° C.

Muestra	%Fe
L Fe-TiO ₂ 3*	3
L Fe-TiO ₂ 5*	5
L Fe-TiO ₂ 3**	3
L Fe-TiO ₂ 5**	5

Para seguir el proceso fotocatalítico, se muestreó a la media hora y una hora.

Para el análisis de las muestras, se realizaron las diluciones como se indicó anteriormente para el tiempo cero y posteriormente se sembraron en cajas petri las cuales se incubaron durante 24 y 48 horas a 37°C, transcurrido este tiempo se

pudo llevar a cabo el conteo de las unidades formadoras de colonias (UFC/mL). Los experimentos fueron realizados por duplicado y cada barra representa el promedio de las repeticiones.

7.5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Al igual que en la evaluación de la actividad de polvos se realiza la cinética de crecimiento y conteo de *E. coli*; ver detalles en el **Capítulo 5** sección **5.5. Resultados y discusión Figuras 5.5 y 5.6.**

Es bien sabido que la luz visible no tiene poder bactericida sobre *E. coli*, es decir no daña los mecanismos de reparación del ADN, como sucede al utilizar UV, tan solo son dañados los mecanismos de defensa de las bacterias que son adheridas a la superficie de las láminas delgadas y que por medio del fenómeno del par electrón hueco son desactivadas.

La **Figura 7.3** muestra la cinética de degradación (eliminación) de *E. Coli*, con los fotocatalizadores L Fe-TiO₂ 3* y L Fe-TiO₂ 5*, con luz visible.

El conteo de *E.coli* en medio selectivo, al concluir la fotoreacción, inducida con luz visible, indicó que durante los primeros 30 minutos solo sobrevive el 4% de *E.coli*, en presencia del fotocatalizador L Fe-TiO₂ 3* y el 5% con el fotocatalizador L Fe-TiO₂ 5*.

Con la finalidad de comparar la actividad de los fotocatalizadores, se realizó una corrida de referencia, en ausencia de fotocatalizadores, con esta medición se comprobó que la radiación visible aplicada, no tiene efecto negativo sobre la bacteria *E.coli*, por lo tanto no se degrada.

Cuando se duplica la dosis de radiación, aumentando el tiempo de exposición a 60 minutos, los fotocatalizadores incrementan 1% su eficiencia **Figura7.3.**

Al realizar el conteo de *E.coli* en medio selectivo una vez terminada la fotoreacción se observa que durante los primeros 30 minutos se desactivan el 96 % en la lámina L Fe-TiO₂ 3* y disminuye al 95 % en la L Fe-TiO₂ 5*; la referencia, no tiene efectos sobre *E.coli* por los motivos descritos anteriormente.

La intensidad (*I*) usada en las pruebas fue de **0.728 W/m²**, permanece fija (siempre se utilizo la misma lámpara); la dosis (*It*) a la primera media hora es **0.37 Wh/m²** y a los 60 min **0.73 Wh/m²** **Tabla 7.2**.

Cuando se duplica la dosis es decir aumentamos el tiempo de exposición a 60 minutos las láminas delgadas presentan un incremento del 1% de eficiencia, con éstos resultados podemos resaltar que las láminas delgadas aumentan la velocidad de desactivación de *E. coli*, teniendo eficiencias semejantes.

El comportamiento descrito, se puede atribuir a que la lámina L Fe-TiO₂ 3* **Figura 6.15 a)**, presenta una superficie granulosa con baja rugosidad, la energía de banda prohibida es Eg 2.8 eV, ver **TTabla 6.4**. En la lámina L Fe-TiO₂ 5*, **Figura 6.15 b)**, la energía de banda prohibida es menor, Eg 2.2 eV, sin embargo la textura del material es denso, sin rugosidad, contiene múltiples fracturas por evaporación de la solución precursora y la adherencia al substrato es baja. En estas condiciones, las muestras descritas no son capaces de desactivar totalmente a la *E.coli*.

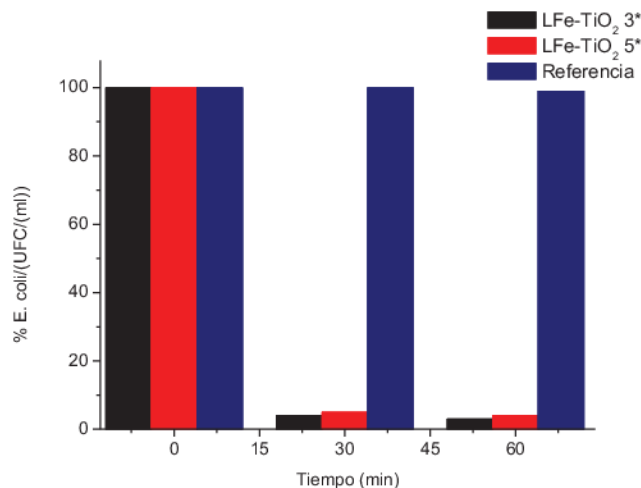


Figura 7.3. Fotodesactivación de *E.coli* irradiada con luz visible en presencia de las láminas delgadas L Fe-TiO₂ 3*, L Fe-TiO₂ 5* y referencia.

La **Figura 7.4** muestra la cinética de la desactivación de ***E.coli*** con los fotocatalizadores L Fe-TiO₂ 3** y L Fe-TiO₂ 5**. La radiación visible se aplicó durante 30 minutos, en estas condiciones únicamente sobrevive 3% de ***E. Coli***, con el fotocatalizador L Fe-TiO₂ 3** y 1% con el fotocatalizador L Fe-TiO₂ 5**. La corrida de referencia, con radiación visible sin fotocatalizador no afecta a la bacteria ***E. coli***.

Duplicando el tiempo de exposición a 60 minutos, aumenta la actividad fotocatalítica, con el fotocatalizador L Fe-TiO₂ 3** y sólo queda 2 % de ***E. coli*** viable y con el de L Fe-TiO₂ 5** no sobrevive ninguna bacteria, el material y las condiciones de esta corrida, permiten una desinfección total ya que el microorganismo ya no se podrá reproducir.

La fotoactividad de la lámina delgada L Fe-TiO₂ 5**, mostrada en la **Figura 7.4**, se atribuye a las propiedades texturales y electrónicas destacando la estructura irregular (rugosa), el valor de energía de banda prohibida E_g es de 1.2 eV; ver **Figura 6.16 y Tabla 6.4.**, lo cual permite generar el par electrón-hueco con radiación de luz visible. La superficie formada resulta idónea para que se aglutine ***E.coli***, y las células adheridas a la superficie de esta lámina delgada, se desactivan con mayor eficiencia.

La actividad menor de la lámina delgada L Fe-TiO₂ 3**, comparada con la de L Fe-TiO₂ 5**, se atribuye a la diferencia en la textura de la superficie, donde el aglutinamiento de bacterias por unidad de área es menor.

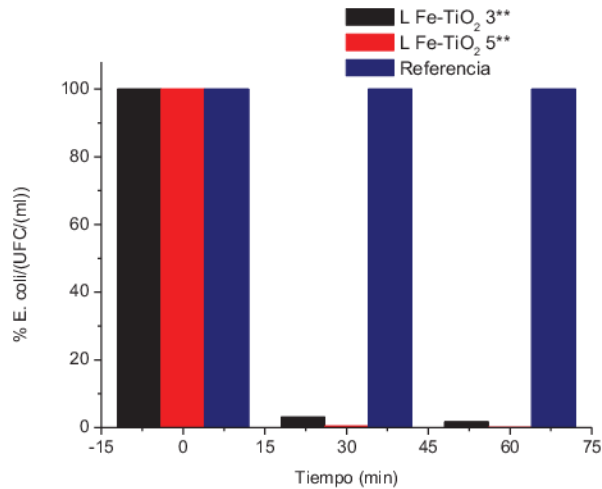


Figura 7.4. Fotodesactivación de *E.coli* irradiada con luz visible en presencia de las láminas delgadas de L Fe-TiO₂ 3**, L Fe-TiO₂ 5**

7.5.1. Cinéticas de desinfección

Ver Capítulo 5, sección 5.5.1

La **Tabla 7.2** presenta la constante global de velocidad de desactivación, tiempo de vida media y la dosis requerida para llegar a la mitad de concentración de *E. coli* para las láminas delgadas L Fe-TiO₂ 5*, L Fe-TiO₂ 3*, L Fe-TiO₂ 5** y L Fe-TiO₂ 3** y referencia (luz visible). En dicha tabla se observa que las constantes de desactivación de *E. coli* son del mismo orden de magnitud, con esto corroboramos que tienen la misma afinidad por la bacteria o velocidad de desactivación; la referencia presenta una constante pequeña lo que nos dice que la luz visible no tiene ninguna afinidad o efecto sobre *E. coli*. El tiempo de vida media aumenta conforme disminuye la constante global de desactivación (k); así como la dosis, no perdamos de vista que la intensidad *I* es fija por haber utilizado una misma lámpara en todos los experimentos y solo variamos el tiempo del producto (*It*), esto es útil para darse una idea de cuanta dosis se requiere para

obtener una eficiencia del 50 % y además este concepto es valioso al utilizar luz natural (solar).

Tabla 7.2. Parámetros cinéticos para la de gradación de *E. coli*, con láminas delgadas de L Fe-TiO₂ 5*, L Fe-TiO₂ 3*, L Fe-TiO₂ 5** y L Fe-TiO₂ 3** con luz visible.

Muestra	K (mi ⁻¹)	T _{1/2} (min)	Dosis al T _{1/2} (W h/ m ²)
Referencia	0	α	α
L Fe-TiO ₂ 3*	0.022	31	0.38
L Fe-TiO ₂ 5*	0.022	31	0.38
L Fe-TiO ₂ 3**	0.023	31	0.37
L Fe-TiO ₂ 5**	0.023	30	0.36

7.5.2. Mecanismo de eliminación de *E.coli*

La **Figura 7.5** esquematiza el proceso de desactivación de *E. coli*, donde: a) *E.coli* está protegida por la membrana externa. En el primer paso el microorganismo se adhiere a la superficie de la lámina delgada. b) la membrana externa es atacada por las especies reactivas producidas por el efecto fotocatalítico de las láminas delgadas de L Fe-TiO₂ dopadas con Fe. c) El segundo paso es un período durante el cual, las especies atacantes actúan eficientemente en la membrana citoplasmática. d) En este caso, la reacción fotocatalítica desempeña un papel importante en la introducción de las especies atacantes a través de las membranas de la célula. Probablemente ésta es la razón por la que *E. coli*, muere de manera efectiva, sobre las láminas delgadas de L Fe-TiO₂. [21, 22]

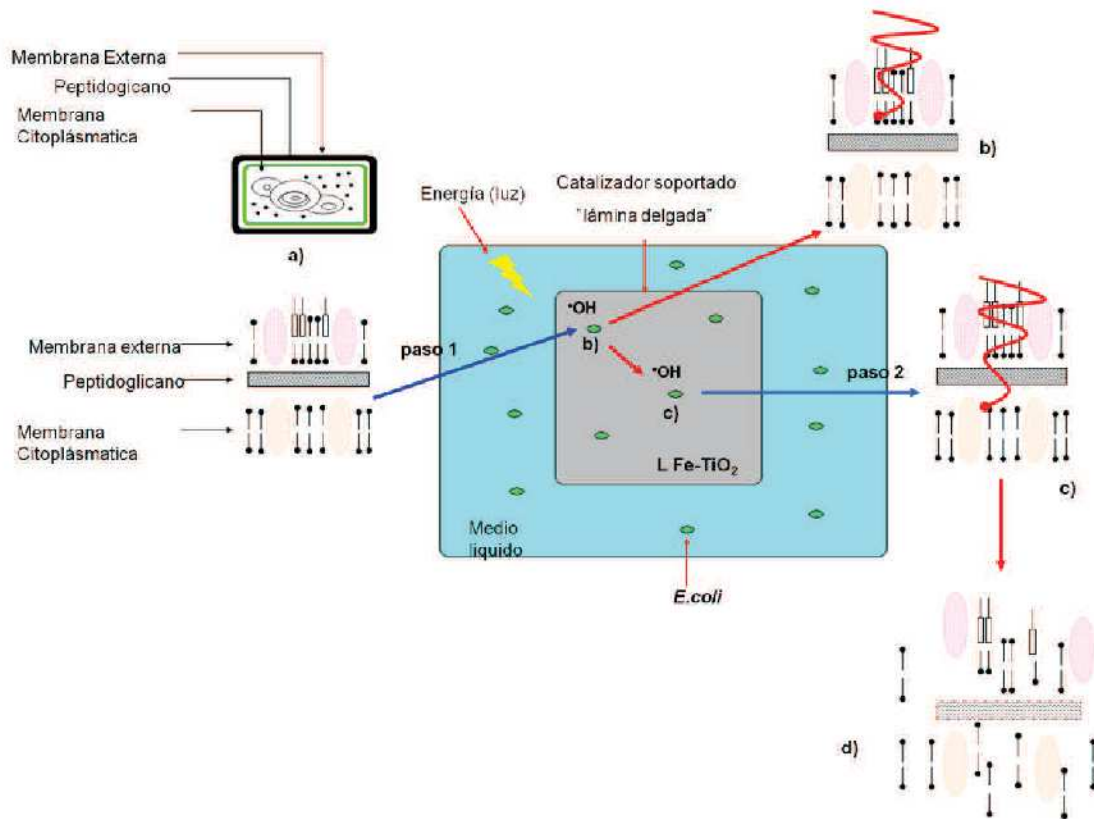


Figura 7.5. Esquema del proceso de fotocatalisis en la desactivación (muerte) de microorganismos con catalizadores en forma de lámina delgada.

La Ilustración esquemática del proceso de desactivación de *E. coli*. a) la *E. coli* está protegida por la membrana. El primer paso el microorganismo es adherido, a la superficie del catalizador (lámina delgada), b) la membrana externa es atacada por las especies reactivas producidas por fotocatalisis TiO₂ (c) El segundo paso es un período durante el cual las especies atacantes sean efectivamente tomadas en la membrana citoplasmática (d). En este caso, la reacción fotocatalítica principalmente desempeña un papel importante en ayudar a la intrusión de las especies atacantes en la célula. Esta es probablemente la razón por la que las células de *E. coli* son muertas de manera efectiva en láminas delgadas de TiO₂ o M/TiO₂, incluso en condiciones muy débiles de luz. Nota: Donde M puede ser un metal dopante por ejemplo Cu, Fe²⁺ 3⁺, etc

7.6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. Wist, J. Sanabria, C. Dierolf, W. Torres and C. Pulgarin, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, 147, (2002), 241-246.
- [2] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W.Y. Choi and D.W. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.*, 95, (1995), 69-96,.
- [3] J.R. Guimaraes, J. Ibáñez, M.I. Litter and R. Pizarro, Desinfección de agua, en *Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea*, Segunda edición, Editorial CIEMAT, Madrid. ISBN 84-7834-489-6, Capítulo 15, (2004), 375-388.

- [4] K. P. Kühn, I. F. Chaberny, K. Massholder, M. Stickler, V. W. Benz and H. G. Sonntag, *Chemosphere* 53, (2003), 71–77.
- [5] P.C. Maness, S. Smolinski, D. M. Blake, Zheng Huang and J. Edward A. Jacoby. *Applied and Environmental Microbiology*, 65(9), (1999), 4094-4098.
- [6] J.M. Herrmann, *Cat. Today* 53, (1999), 115-129
- [7] F. Lapostolle, A. Billard, V. Von Stebut, *Surf. Coat. Tech.* 135, (2000), 1-7.
- [8] M. Noorjahan, M. Pratap Reddy, V. Durga Kumari, B. Lavedrine, P. Boule and M. Subrahmanyam, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 156, (2003), 179-187.
- [9] K.V. Subba Rao, M. Subrahmanyam and P. Boule, *Immobilized. Appl. Catal. B: Environ.* 49, (2004), 239–249.
- [10] A. Rachel, S. Machiraju and B. Pierre, *Applied Catálisis A*, 226, (2002), 175-182.
- [11] P. Chrysicopoulou, D. Davazoglon, C. Trapalis and G. Korda, *Thin Sol. Films*, 3, (1998), 188-211.
- [12] C. Natarajan, N. Fukunaga and G. Nogami, *Thin Sol. Films* 6, (1998), 322-332.
- [13] X.Z. Ding, F.M. Zhang, H.M. Wang, L.Z. Chen and X.H. Liu, *Thin Sol. Films*, 68, (2000), 257-261.
- [14] K. Okimura, *Surf. Coat. Technol.*, 135, (2001), 286-290.
- [15] G.A. Battiston, R. Gerbasi, A. Gregori, M. Porchia, S. Cattarin and G.A. Rizzi, *Thin Sol. Films*, 371, (2000) 126- 131.
- [16] N.C da Cruz, E.C. Rangel, J. Wang, B.C. Trasferetti, C.V. Davanzo, S.G.C. Castro and M.S.B. de Moraes, *Surf. Coat. Technol.* 126, (2000), 123-130,.
- [17] H. Arada and T. Ueda, *Chem. Phys. Lett.*, 106, (1984), 229-233.
- [18] G. Degan and M. Tomkiewicz, *J. Phys. Chem.*, 97, (1993), 12651- 12655.
- [19] I.A. Montoya; T. Viveros, J.M. Domínguez, L.A. Canales and I. Schifter, *Catal. Lett*, 15,(1992), 207- 217.
- [20] M.A. Fox and M.T. Dulay, *Chem. Rev.*, 93, (1993). 341- 357.
- [21] D.M. Blake, P.C. Maness, Z. Huang, E.J. Wolfrum and J. Huang, *J. Separation and Purification Methods*, 28(1), (1999), 1-50.
- [22] J.B. Neiland, *Ann. Rev. Microbiol.*, 36, (1982), 285-309.

Capítulo 8.

Conclusiones

y

Perspectivas

ÍNDICE

Capítulo 8.

Conclusiones y Perspectivas

8.1. CONCLUSIONES	132
8.2. PERSPECTIVAS.....	134

8.1. CONCLUSIONES

La propuesta de emplear la fotocatalisis heterogénea activada con luz visible como alternativa a las tecnologías actualmente disponibles para la eliminación de contaminantes orgánicos y biológicos en fase acuosa, se presenta como una opción no sólo viable sino muy interesante.

Mediante la técnica sol-gel se sintetizaron catalizadores de Fe-TiO₂ en fase cristalina anatasa y rutilo, que posteriormente permitieron preparar láminas delgadas por el método de giro.

CAPITULO 4

La evaluación de la energía de banda prohibida (E_g), muestra que el Fe estimula el desplazamiento de absorción de radiación hacia la región visible del espectro electromagnético, haciéndola menor al aumentar el contenido de Fe; además se observa una reducción importante de la E_g por efecto del tratamiento térmico al pasar de fase cristalina anatasa a rutilo. La fotodegradación del ácido 2,4-D es mayor en la fase cristalina rutilo lo cual se atribuye a la pequeña brecha de energía de banda prohibida.

CAPITULO 5

Los catalizadores en fase cristalina rutilo presentan mayor actividad fotocatalítica en la muerte de *E.coli* debido a que posee una menor E_g.

Existen diversas formas para que los catalizadores aumenten su eficiencia:

- 1-. Aumentando el tiempo de exposición, para que más células de *E. coli* tenga contacto con la superficie del catalizador y sean atacadas con los radicales formados.
- 2-. Incrementando la masa del catalizador para aumentar el área de contacto con *E.coli*.
- 3-. Disminución de la turbiedad del medio de cultivo donde se encuentra *E.coli*.

- 4-. Composición química del medio de cultivo para aumentar la cantidad de oxígeno disuelto.
- 5-. El uso de espejos para incrementar la incidencia de luz hacia el medio de cultivo, tal como papel aluminio o reactores con terminación espejo.
- 6-. Los precursores y método de síntesis del fotocatalizador desempeña un papel importante durante la desactivación de *E. coli*, ya que la tasa de formación de especies $\bullet\text{OH}$ en la superficie ha sido reportada mencionando que es función del tamaño de partícula, área específica, fase cristalina y masa total en suspensión.

CAPITULO 6

Se prepararon exitosamente láminas delgadas por el método de giro (spin-coating) por suspensión de polvos, previamente obtenidos por el método sol-gel. Presentan mayor adherencia al vidrio sódico- cálcico los materiales que contienen 5 % en Fe que parten de polvos en fase rutilo, esto se corrobora en la microscopía electrónica de barrido (SEM) ya que presenta una textura rugosa y fibrosa la que la hace más resistente al desprendimiento en el medio de reacción y condiciones drásticas, la rugosidad aunada a la pequeña E_g (1.2 eV) aumenta la fotoactividad con luz visible en la degradación de 2,4-D.

CAPITULO 7.

La actividad fotocatalítica del semiconductor TiO_2 dopado con Fe, activados con luz visible, es prometedora para la eliminación de microorganismos patógenos y desinfección de superficies, creando áreas auto limpiables, con aplicación en agua y aire.

La técnica para la preparación de las láminas delgadas es importante, ya que la fase cristalina del TiO_2 en su fase rutilo, se transformó en microcristalina, manteniendo una energía de banda prohibida E_g , característica de la fase rutilo, que se activa con radiación electromagnética visible.

Los fotocatalizadores de láminas delgadas formadas a partir de la fase cristalina rutilo, presentan una eficiencia antimicrobiana mayor a los formados a partir de la fase cristalina anatasa, lo cual se atribuye a que en el primer caso, el material formado presenta mayor rugosidad, para la adherencia del microorganismo y menor energía de banda prohibida Eg.

La utilización de fotocatalizadores soportados es bastante ventajosa por razones técnicas, especialmente bajo condiciones de flujo, puesto que puede evitar las etapas de recuperación del fotocatalizador, como filtración o la decantación; además esta tecnología es útil para crear materiales autolimpiables (ventanas, azulejos), áreas blancas en la industria farmacéutica y alimentos, zonas de cirugía, esterilización de materiales quirúrgicos, contaminación en atmósferas interiores (oficinas, residencias, naves industriales, estaciones del transporte colectivo (metro), hospitales, autos particulares), y por su biocompatibilidad con células humanas para crear biomateriales recubiertos de TiO₂.

8.2. PERSPECTIVAS

El creciente interés de la protección ambiental está imponiendo el concepto de desarrollo sostenible, lo que será difícil de lograr sin la participación de fuentes de energías renovables, siendo en estos momentos la energía solar la más abundante y disponible de todas las existentes. Lo que hace que la fotocatalisis activada con luz visible tome una gran relevancia debido a que es un paso anterior a la aplicación con luz solar.

El tratamiento de aguas industriales, urbanas y la potabilización son algunas de las aplicaciones en las que puede funcionar la fotocatalisis con luz visible debido a que el gobierno de México exige cumplir normas cada vez más estrictas en los índices de contaminantes orgánicos y biológicos; **las normas que aplican para poder desechar aguas contaminadas a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal, son, NOM-002-SEMARNAT-1996 y NOM-003-SEMARNAT-1997 y para la potabilización de agua NOM-127-SSA1-1994.**

A pesar del enorme potencial de aplicación, a mediano y largo plazo, de los procesos de fotocátalisis heterogénea y de los significativos esfuerzos de investigación y desarrollo realizados en la última década por instituciones científicas de varios países, todavía queda un largo camino por recorrer hasta llegar a la implementación a escala industrial y lograr la construcción y el funcionamiento eficaz de grandes plantas de tratamiento.

Hasta la fecha, la mayoría de las aplicaciones de los procesos de fotocátalisis heterogénea han sido investigadas y desarrolladas solamente a escala de laboratorio, con limitadas aplicaciones implementadas y evaluadas a escala de planta piloto. Para lograr la apertura de mercados a estas tecnologías ha de realizarse un importante esfuerzo en cuanto al estudio de costos y demostrar la posible factibilidad técnica, económica y ambiental.

Los logros alcanzados en Francia, Alemania, España, Japón, Rusia, Estados Unidos y Suiza servirán de base para definir direcciones de trabajo y alcanzar las principales metas de investigación y desarrollo trazadas para los próximos 20 Años.

Ventajas de la fotocátalisis con luz solar:

Se destruyen (mineralizan) sustancias tóxicas y peligrosas, mezclas orgánicas complejas, y productos no biodegradables, a concentraciones relativamente elevadas.

Uso de una energía medioambientalmente muy benigna, y sin costo alguno, como es la energía solar, lo que contribuye a la sostenibilidad de la tecnología.

Es posible lograr la mineralización de prácticamente cualquier tipo de sustancia orgánica, incluidas mezclas complejas y compuestos difícilmente tratables por otros métodos, como es el caso de dioxinas, disolventes, pesticidas, etc.

Se puede alcanzar la oxidación de elementos inorgánicos, como los cianuros.

Permite realizar, simultáneamente al proceso de oxidación de compuestos orgánicos, la reducción de metales muy tóxicos y peligrosos, como la del Cr (VI) a Cr (III).

Las sustancias contaminantes son eliminadas en un único proceso "in situ", sin necesidad de ser extraídas previamente, ni transportadas o modificadas.

El proceso se desarrolla a temperatura ambiente.

Dominio de la tecnología de colectores solares, inversión reducida, equipamiento tecnológico de baja complejidad, y bajos costos de operación y mantenimiento de las plantas de tratamiento.

Puede ser usado como un tratamiento terciario, en combinación con cualquier otro tipo de tratamiento convencional, lo que permite su fácil integración en procesos industriales.

Apéndice

Abreviaturas.

RPM	Revoluciones por minuto.
Vis	Visible.
<i>E.coli</i>	<i>Escherichia coli.</i>
Ácido 2,4-D	Ácido 2,4 diclorofenoxiacético.
BET	Metodología para el cálculo de Área Superficial Específica, propuesta por: Brunauer, Emmett y Teller.
DRX	Difracción de rayos X.
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y aplicada.
E _g	Energía de banda prohibida.
BC	Banda de conducción.
BV	Banda de valencia.
SC	Semiconductor.
N	Centro neutro.
E _a	Energía absorbida.
E _l	Energía liberada.
E _F	Energía de Fermi.
TPR-H ₂	Reducción a temperatura programada con H ₂ .
SEM	Microscopía electrónica de barrido.
Fe ^{3+ 2+}	Hierro con valencia más 3 y más 2.
e _{bc} ⁻ h _{vb} ⁺	Electrón-hueco.
RS	Recombinación en la superficie.
RV	Recombinación en el volumen.
E _F (P)	línea de desplazamiento de la energía de fermi en semiconductor tipo p.
E _F (n)	Línea de desplazamiento de la energía de fermi en semiconductor tipo n.
α	Coefficiente de absorción.
R	Reflectancia absoluta.
p ⁰	Presión de saturación de un vapor.
p	Presión de vapor.
p/p ⁰	Presión relativa de un vapor durante un proceso de sorción.
λ	Longitud de onda.
f(R)	Función de Kubelka-Munk.
a	Absortividad molar.
c	Concentración del analito.
E _p	Energía característica del fotón.
h	Constante de Planck.
K	Coefficiente de absorción.

E_i	Energía inicial característica del fotón.
E_f	Energía final característica del fotón.
$(h\nu_a)$	Fotón absorbido.
$(h\nu_e)$	Fotón emitido.
A_1	Constante que depende del material.
Vads	Volumen adsorbido.
TM	Envolvente de los Máximos.
Tm	Envolvente de los mínimos.
Ts	Espectro de transmisión del vidrio .
ppm	Partes por millón.

Definiciones.

Absorción	Es la penetración o incorporación de una sustancia hacia la masa de un sustrato.
Adsorción	Adsorción es la formación de una capa de moléculas adheridas sobre la superficie de un adsorbente que normalmente es un sólido o un líquido. Las naturalezas de la capa adsorbida y del sustrato (superficie) son, por lo general, diferentes.
Sustrato	Base para soportar materiales, vidrio común (sódico cálcico).
sustrato	Forma final del catalizador (polvo o lámina delgada).
Fisorción	Es el enriquecimiento de la capa interfacial con respecto a uno o más componentes de la fase gas. Un gas adsorbible (i.e. el <i>adsorbible</i>) se deposita en la superficie del sustrato sólido (i.e. el <i>adsorbente</i>) convirtiéndose en un <i>adsorbato</i> .
Quimisorción	La especie adsorbida (quimisorbida) sufre una transformación, más o menos intensa, para dar lugar a una especie distinta.
Material	Fotocatalizador (lámina delgada o polvo).
Desactivación de <i>E. coli</i>	Muerte de <i>E. coli</i> , eliminación de <i>E. coli</i> .

Anexo

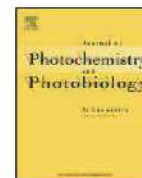
ANEXO

En el desarrollo de la tesis, se presentaron los resultados en diversos congreso nacionales e internacionales, al igual que se publicó un artículo que lleva por título Antimicrobial activity of Fe–TiO₂ thin film photocatalysts en la revista internacional Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 222 (2011) 159– 165.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jphotochem

Antimicrobial activity of Fe–TiO₂ thin film photocatalysts

U. Arellano^a, M. Asomoza^{a,*}, F. Ramírez^b^a Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Mexico^b Departamento de Biotecnología, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco No. 186, Iztapalapa, Mexico D.F., Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 February 2011

Received in revised form 29 April 2011

Accepted 26 May 2011

Available online 2 June 2011

Keywords:

Fe–TiO₂ sol–gel photocatalyst*Escherichia Coli*TiO₂ thin films

Sol–gel

Anatase

Rutile

Visible radiation

ABSTRACT

Fe–TiO₂ sol–gel thin film photocatalysts were prepared by the spin-coating method. Precursory Fe–TiO₂ films, containing 3 and 5 wt.% Fe, were thermally treated at 400 and 800 °C; the dominant crystalline phases of TiO₂ were anatase and rutile, respectively. The thin films were characterized by X-ray diffraction, UV–vis spectroscopy, and scanning electron microscopy. The antimicrobial photocatalytic activity over colonies of *Escherichia coli* bacteria, deposited on the thin films and induced by the incidence of visible radiation was evaluated by the plate counting method. The thin film containing 5 wt.% Fe and treated at 800 °C had a microcrystalline texture and could eliminate *E. coli* bacteria completely after 60 min. In these materials the active phases are both anatase and rutile.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Surface chemistry investigation has been significantly increasing as it is shown by the numerous studies that have been recently performed about this topic. Many studies in surface chemistry deal with activated materials and, indeed, the thermal activation of surface processes on diverse substrates is currently a driving force behind a myriad of technological applications.

Electronic excitation is another source of surface activation, which can be induced by absorption of electromagnetic radiation. The electronic activation of surface species has become the first step for developing a new surface chemistry on various materials. Exploration concerning the electronic activation of surface processes is now a very actively and recurring research front line and, in the future, it will grow significantly in interest with respect to sunlight employment for producing electricity and to create and apply new photocatalytic surfaces [1].

Because of its outstanding properties and applications, titanium dioxide (TiO₂) is up to date the most important semiconductor for photochemically decomposing environmental pollutants in order to diminish the harmful effects of these compounds in air or water. TiO₂ is a non-toxic material and is capable to oxidize several compounds under UV irradiation. Many studies about the photodecomposition of pollutants by this metal oxide are currently

under way and the preparation of highly effective photocatalysts that are activated by UV radiation has already been pursued [2]. The semiconducting and insulating properties that these solid materials possess are mostly due to the convenient value of their energy band gap (E_g); nevertheless, only a few semiconductors are suitable for photoactivation since E_g for insulators is too large to allow absorption of visible light. E_g is then a very important parameter given that it enables excited electrons to remain in a high energy level for a relatively long period of time thus allowing a fine exploitation of the material properties [3].

Under UV photoexcitation, valence electrons absorb energy thus generating electron hole pairs (e⁻ – h⁺) in the valence and conduction bands. Each e⁻ – h⁺ pair can diffuse and recombined among themselves in the TiO₂ bulk volume or surface. These e⁻ – h⁺ entities have both strong reducing and oxidizing activities and can react with water and oxygen to yield active species, such as hydroxyl radicals (•OH) and superoxide anions (O₂⁻). Electron–holes, •OH, and O₂⁻ are extremely reactive after contacting organic compounds. The oxidation of bacterial cell components, such as lipids and DNA, by these species can produce cell death [4].

The control of dangerous emissions to the environment and the degradation of pollutants are important topics that should be taken into account when trying to reduce the affectations produced by pollution. For the elimination of microorganisms or organic pollutants, several methods such as biological digestion and chemical oxidation are now widely applied. Nevertheless, these methods are not very effective, thus it is important to develop new materials and novel technologies for allowing an improvement of the

* Corresponding author. Tel.: +52 55 58044669x4669; fax: +52 55 58044666.
E-mail address: mjap@xanum.uam.mx (M. Asomoza).

performance regarding the processes of environmental decontamination [5–7].

Photocatalysis together with the development of effective photocatalytic materials are excellent alternatives for eliminating pollutants in air and water. The degradation mechanism can be activated with UV and visible radiation without generating secondary residual products [8,9].

Thin films are an important option for the treatment of water and air, these materials can eliminate pathogen agents (bacteria, viruses, and other microorganisms) as well as dangerous organic compounds hence leading to their total mineralization [10–14].

The aim of this study is to investigate the antibacterial activity under visible-light irradiation of Fe-doped TiO₂ thin films loaded with 3 and 5 wt.% of Fe; these films, deposited on sodium glass by the spin-coating method, are a fine alternative for the *Escherichia coli* (*E. coli*) water disinfection treatment. The E_g value of these thin films was determined from the UV–vis spectra of these materials. The thin film having 5 wt.% of Fe reached the lowest E_g , as well as a microcrystalline domain texture that was suitable for fine bacterial adherence to the surface. The photocatalytic reaction, induced by visible radiation, and the detection of viable and unviable *E. coli* bacteria were studied. Bacterial concentrations were determined by the standard method of counting the microbe number that was grown on a plate.

2. Experimental

2.1. Synthesis

Fe–TiO₂ thin films were prepared by the spin-coating method, using a burnished Na glass substrate that was treated with concentrated HF in order to improve the adhesion between them. The material to be deposited on the sodium glass substrate was previously synthesized as follows: a volume of 39 mL of ethanol was placed in a glass reactor and subjected to magnetic agitation; afterward, 39 mL of titanium ethoxide, Ti(OC₂H₅)₄, and an aqueous solution of Fe(NO₃)₃·9H₂O were dropwise added to obtain materials with either 3 or 5 wt.% Fe on TiO₂. The reactant system was adjusted to pH 3 through the addition of diluted HCl, while kept under stirring until all hydrolysis and condensation reactions were accomplished [15]. Subsequently, the resultant gel was filtered, washed with deionized water, and dried at 100 °C. The powder samples obtained this way were labeled as: Fe–TiO₂ 3 and Fe–TiO₂ 5. When these materials were thermally treated at 400 °C an asterisk was added (i.e. Fe–TiO₂ 3* and Fe–TiO₂ 5*); similarly, two asterisks were added to the labels of the samples treated at 800 °C (i.e. Fe–TiO₂ 3** and Fe–TiO₂ 5**). The procedure selected to deposit thin films on glass substrates was the spin-coating method. This was made via a SEVE SC-1000 commercial device. The film formation conditions were chosen as follows: 45 °C, a temperature measured in situ by means of an IR sensor thermometer, and a spinning speed of 700 rpm. On top of a burnished sodium glass substrate, 1 mL of a TiO₂ colloidal suspension was deposited dropwise in order to form a thin film over the glass. After some solvent evaporation, the film was annealed at 400 °C in order to improve its adherence to the glass substrate. The colloidal TiO₂ suspension was prepared as follows: a certain amount of photocatalyst powder that was previously synthesized by the sol–gel procedure was kept under stirring and refluxed at 70 °C, in a 50/50 (v/v) mixture of ethanol and water at pH 10 during 48 h. The suspension thus obtained was used to form the thin film on the glass substrate by repeating twelve times the deposition procedure (one deposition after another) described above.

The resultant thin film samples were labeled, depending on the annealing temperature to which the powder photocatalyst was

subjected as: F Fe–TiO₂ 3*, F Fe–TiO₂ 3**, F Fe–TiO₂ 5*, F Fe–TiO₂ 5**; the * symbol means a temperature of 400 °C and the ** symbol represents a temperature of 800 °C (in the text it is already stated that the digits 3 and 5 represent the wt.% Fe in the samples).

The average film porosity could be determined by measuring the film apparent density in the following way. The substrate is weighed before the deposition of the film, and then the film and substrate are weighed together. From the values of the film thickness and weight, the apparent density can be calculated. Nevertheless, in the present work, the average-size bacteria, i.e. the rod-shaped *E. coli* is about 0.5 μm in diameter and 2 μm in length; these dimensions easily surpass any actual pore diameter that could be present in the film. Therefore, in this case, bacteria are more likely to remain on the external film surface than to penetrate in its interior and therefore porosity of the film plays no major role.

2.2. Characterization

2.2.1. X-ray diffraction

The X-ray diffraction patterns (XRD) of the Fe–TiO₂ thin film specimens were obtained with a Siemens D500 diffractometer coupled to a Cu anode tube with. The desired Cu–K_α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) radiation was selected by using a diffraction beam monochromator [16].

To study the microcrystalline coating characteristics of the TiO₂ film deposited on glass substrates, the grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD) technique was used [17,18]. In this GIXRD technique, the angle of incidence of the X-ray beam with respect to the sample surface is kept fixed at a low value while changing the 2θ diffraction angle. This procedure allows an enhancement of the diffracted signal coming from the thin film, thus revealing detailed information about sample microstructure; the Bragg reflection width increases due to microstructural features, microcrystal distribution, microcrystal shape, and shrinking of the crystallite sizes.

2.2.2. UV–vis spectroscopy

The UV–vis spectra were obtained via a Cary 100 UV–vis spectrophotometer. From these spectra, the energy band gap (E_g) was calculated.

2.2.3. Scanning electron microscopy (SEM)

Images of the films were obtained with a DSM-940 Carl Zeiss scanning electron microscope, with 30 kW of acceleration voltage and a resolution of 6 nm. The materials were previously coated with gold, using a SCD050 Baltec device. The SEM image magnification was set at 5000×.

2.2.4. Photocatalytic activity

The photocatalytic activity of the Fe–TiO₂ thin films was evaluated in liquid medium inside a stirred photoreactor containing a Luria–Bertani (LB) bacteria culture medium. The photoreactor consisted of a Pyrex glass beaker of 250 mL. The thin film photocatalyst and the liquid culture medium were put inside the beaker and then stirred during the microbial degradation process. The radiation source was a Kr UVP Pen Ray 90-0014-01 lamp that was immersed in the beaker; the radiation emitted by the krypton lamp corresponded to the visible interval of the electromagnetic spectrum. To avoid any kind of interference radiation, coming from other sources, measurements were made in a black walls container. Bacterial photodegradation was carried out at 37 °C, under atmospheric pressure, while dry air was bubbled constantly (1 mL/min) during 1 h.

The photocatalyst film was a square thin layer of 5 cm × 5 cm, with an average thickness of 718 nm that was evaluated by oscillation interferometry [Smith D.L. Thin film deposition Principles & Practice] while applying the UV–vis spectroscopic procedure

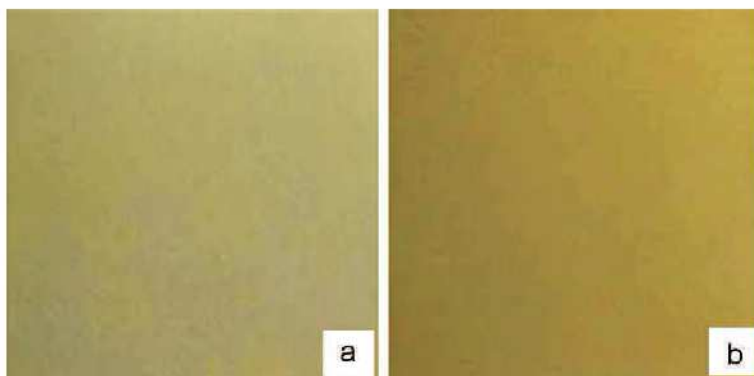


Fig. 1. Thin film images of: (a) F Fe-TiO₂ 3* and (b) F Fe-TiO₂ 5*.

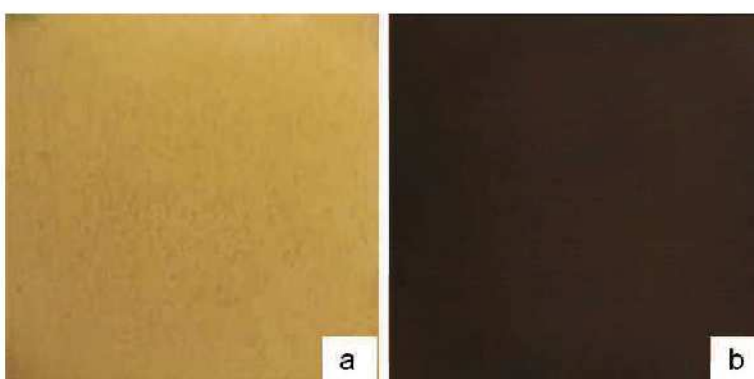


Fig. 2. Thin film images of: (a) F Fe-TiO₂ 3** and (b) F Fe-TiO₂ 5**.

developed by Swanepoel [19], which is based on the radiation transmitted through a thin absorbing film on a transparent substrate. An average mass difference of 43 mg was determined before and after a thin film was deposited on the glass substrate.

These considerations about the measurement of the film thickness, together with the evaluation of the apparent density, are related to the possibility of assessing the porosity characteristics of the thin film.

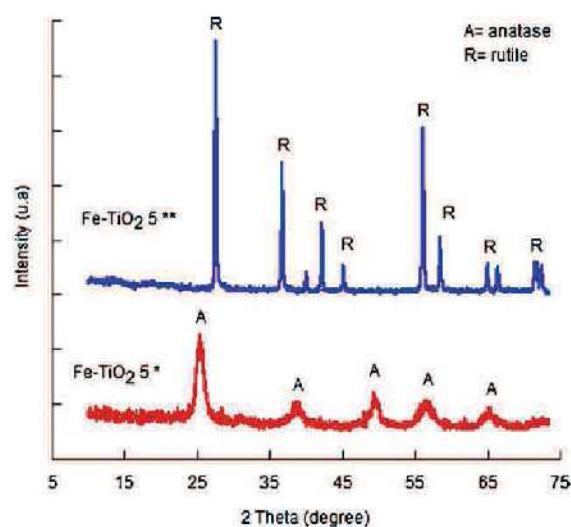


Fig. 3. XRD patterns of precursor powders Fe-TiO₂ 5* and Fe-TiO₂ 5**.

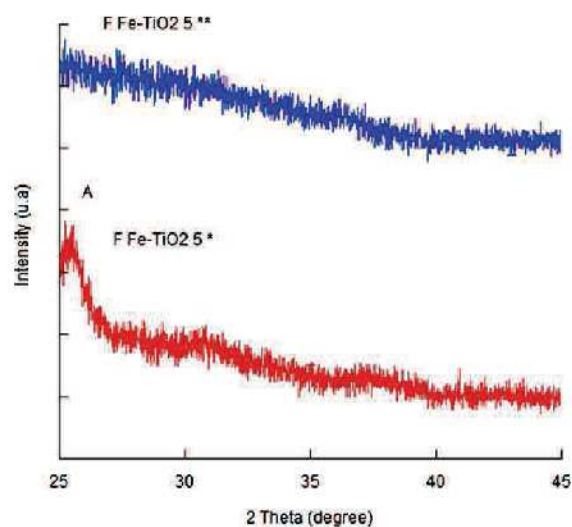


Fig. 4. Thin film GIXRD patterns of F Fe-TiO₂ 5* and F Fe-TiO₂ 5** thin films.

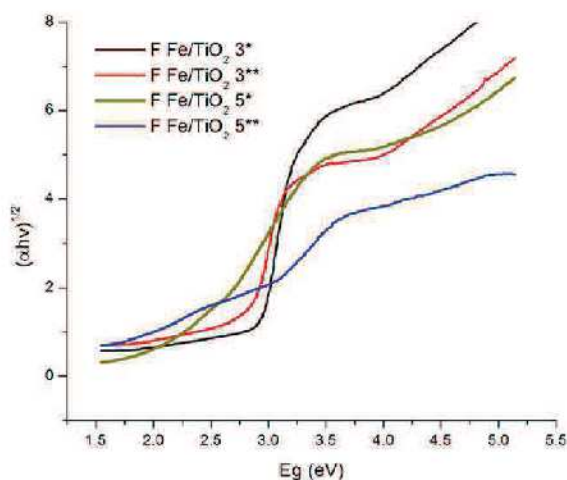


Fig. 5. Uv-vis spectra of F Fe-TiO₂ 3*, F Fe-TiO₂ 5*, F Fe-TiO₂ 3**, and F Fe-TiO₂ 5** samples.

3. Results and discussion

3.1. Synthesis

Fig. 1 shows color photographs of the F Fe/TiO₂ 3* and F Fe/TiO₂ 5* thin films, obtained from the respective powders. The difference in coloration intensity between the two samples is due to their different Fe contents.

Fig. 2 corresponds to color photographs of F Fe/TiO₂ 3** and F Fe/TiO₂ 5**, thin films, obtained from their respective powders. The different coloration of the films, if compared to those in Fig. 1, can be attributed to the Fe oxidation state existing at 800 °C (i.e. Fe³⁺) at which these samples were subjected.

Transition metal oxide preparation procedures [20], cannot avoid the formation of large defect concentrations. In the system Fe-TiO₂, the metal ions preferential oxidation states correspond to Ti⁴⁺ and Fe³⁺. However, O vacancy defects can be induced by the Fe content together with the thermal treatment thus reducing these ion oxidation states to Ti³⁺ and Fe²⁺; indeed, the extent of defects can sometimes be related to the ease of oxidation or reduction processes in transition metals.

3.2. X-ray diffraction

Fig. 3 shows the XRD patterns of the Fe-TiO₂ 5* and Fe-TiO₂ 5** powders. The dominant crystalline phases present in the calcined

Table 1
Energy band gap.

Sample	Eg (eV)
F Fe-TiO ₂ 3*	2.8
F Fe-TiO ₂ 3**	2.6
F Fe-TiO ₂ 5*	2.2
F Fe-TiO ₂ 5**	1.2

materials corresponded to anatase (A) and rutile (R), respectively. The positions of the diffraction peaks match the positions of powder diffraction file (PDF) cards 4-0477 (anatase) and 21-1276 (rutile) (PDF).

Fig. 4 shows the GIXRD patterns of the F Fe-TiO₂ 5* sample measured from 25° to 45° 2θ values; in this case, anatase microcrystalline structure remains after colloidal formation and thin film deposition. For the F Fe-TiO₂ 5** sample, the film formation process has led to smaller microcrystals so that the GIXRD signal shows the increased Bragg reflection width owing to the microcrystalline surface structure. In both diffractograms, the signal from the substrate is completely excluded. The microstructure of the obtained films is not affecting the physical properties of the materials, as well as the Eg values after the film deposition process.

3.3. UV-vis spectroscopy

3.3.1. Eg

The XRD spectral region in Fig. 5 corresponding to the Eg of the studied materials was found to fulfill the Kubelka-Munk equation: $(\alpha h\nu)^{1/2} = A(h\nu - E_g)$, in which α is the absorption coefficient of the solid, A is a constant that depends on the material, $(h\nu)$ is the photonic energy [21–23].

An energy absorption equivalent to Eg, generates e⁻–h⁺ pairs in the semiconductor materials and these entities are capable of inducing photocatalytic activity [24,25]. In the present work, Eg values are calculated from the absorption spectra through extrapolation of a straight line toward the energy axis. All samples show spectra with similar radiation absorption values and this can be attributed to the electronic transition from an 2p O orbital to a 3d Ti orbital. In these photocatalysts, the Fe³⁺ content likely modifies the Fermi energy level and induces an Eg shift toward the smallest energy values found in the visible region of the electromagnetic spectrum. Table 1 shows the obtained Eg values [25,26].

3.4. Scanning electron microscopy (SEM)

Fig. 6 shows SEM images of F Fe-TiO₂ 3* and F Fe-TiO₂ 5* thin films. In Fig. 6a thin film particles are seen adhered to the Na sub-

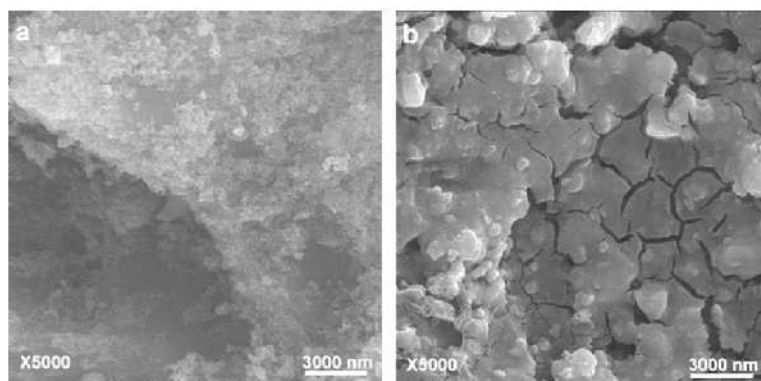


Fig. 6. Thin film SEM images of: (a) F Fe-TiO₂ 3* and (b) F Fe-TiO₂ 5* specimens.

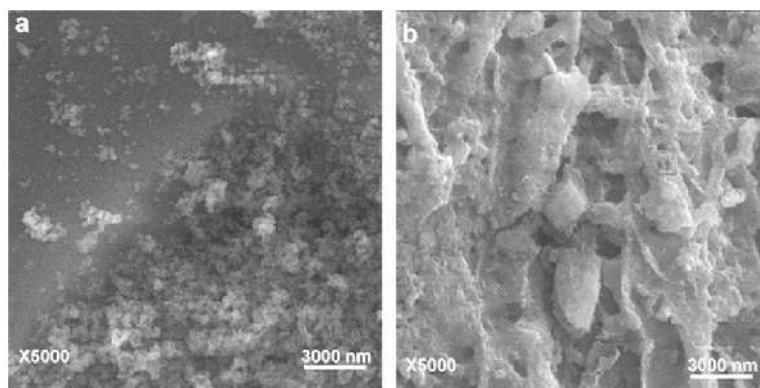


Fig. 7. Thin film SEM images of: (a) F Fe-TiO₂ 3** and (b) F Fe-TiO₂ 5** specimens.

strate. In Fig. 6b, it can be noted that the adherence of the Fe-TiO₂ photocatalyst to the glass substrate is poor; in this case, the thin film looks fractured by effect of the of the liquid phase evaporation during film deposition.

SEM micrographs of the F Fe-TiO₂ 3** film in Fig. 7a, depicts particles that are adhered to the substrate as an agglomerate; Fig. 7b is a SEM photograph of the F Fe-TiO₂ 5** film that presents a texture, which is formed by cavities containing a compact microcrystalline material, this film is the one that presents the best adherence to the Na glass substrate.

3.5. Photocatalytic activity

3.5.1. Growth curve

Fig. 8 shows a typical *E. coli* growth curve. There, an exponential phase growth can be distinguished during 4 h; this can be realized when observing the *E. coli* LB culture medium at 30 min intervals. The bacterial growth rate remains constant and the total population is almost uniform, in regard to the chemical composition of the cells, metabolic activity, and other physiologic characteristics: cells are viable with a constant size. After concluding the *exponential* growth phase, the growth rate rapidly decreases until reaching a standstill; at this point it is said that a *stationary* phase growth has been attained. This phenomenon occurs since the cells have consumed all nutrients and accumulated toxic byproducts by reason of their metabolism.

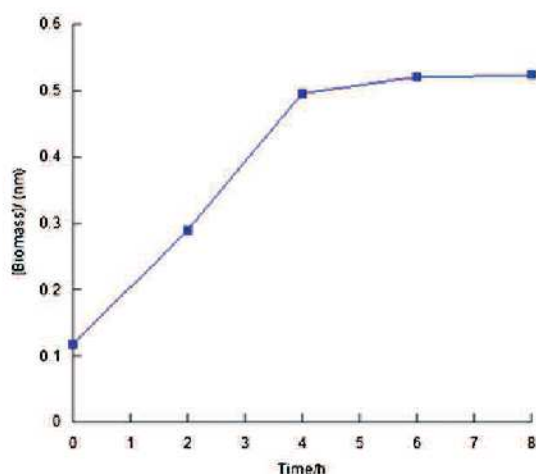


Fig. 8. *E. coli* growth kinetics in LB medium.

A *latency* growth phase is not observed at all since cells arise from an identical medium and are obtained from a fresh culture step that requires no period of adaptation to the new environment.

In the *stationary* growth phase, the number of viable cells remains constant and thus it is possible to evaluate the photocatalytic degradation by starting from the same *E. coli* population. The stationary growth phase can be extended up to several hours given that some *E. coli* are divided, others die, and the viable ones continue producing acids and toxic products. Some dead cells are lysed, the cellular membrane is destroyed and cells liberate enzymes (proteases, nucleases, and lipases) that degrade the macromolecules into smaller molecules, those that in turn will be used by the living cells.

The most practical way to distinguish viable and not viable cells after photochemical treatment is by calculating the number of colonies through the plate counting method on a specific solid medium.

Each viable *E. coli* results in the formation of a colony after its incubation in an eosin methylene blue agar (E.M.B) medium, giving a metallic green color characteristic of the colonies. The number of colonies is counted and the result is expressed as colony forming units per milliliter (CFU mL⁻¹) (Fig. 9).

3.5.2. *E. coli* degradation

Photocatalysis as a disinfection technique implies the influence of the LB medium on *E. coli* degradation; this happens since the medium is a mixture of organic and inorganic substances that improve the bacterial physiological state and increases their



Fig. 9. *E. coli* viable bacteria in E.M.B.

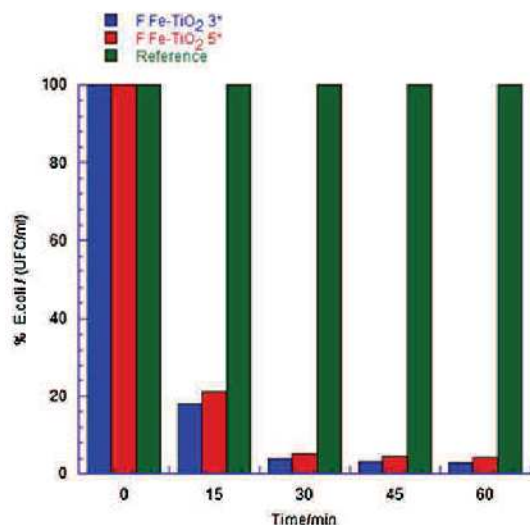


Fig. 10. *E. coli* photodeactivation with F Fe-TiO₂ 3* and F Fe-TiO₂ 5* thin films irradiated with visible light.

defense mechanisms against the action of light and •OH radicals. The inhibition of the medium implies effects such as: radical scavenging, photocatalyst inhibition, light absorption by the components of the medium, •OH radical competition between the organic compounds of the medium and bacteria, as well as the affinity that exists between these and the photocatalyst. It is then evident the competition existing between the degradation produced by the organic compounds of the LB medium and the microorganisms for photocatalytic disinfection [27,28].

Fig. 10 shows *E. coli* degradation kinetics, under visible light irradiation, for the F Fe-TiO₂ 3* and F Fe-TiO₂ 5* photocatalysts. The intensity (*I*) of the applied visible radiation was 0.728 W/m², during the first half hour a radiation dose (*I* × *t*) of 0.37 Wh/m² was applied.

E. coli counting in selective medium, after concluding the photoreaction under visible light, indicated that during the first 30 min

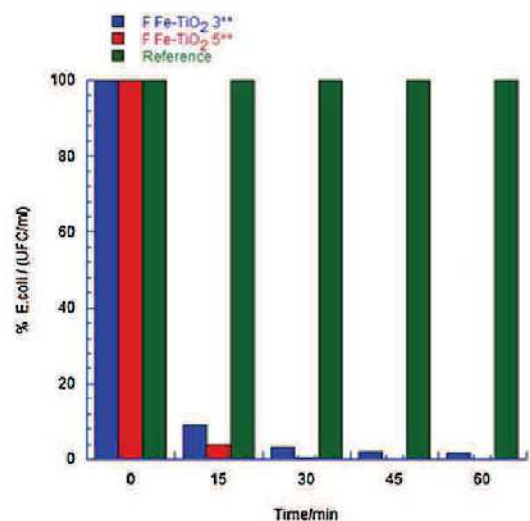


Fig. 11. *E. coli* photodeactivation of with F Fe-TiO₂ 3** and F Fe-TiO₂ 5** thin films irradiated with visible light.

only 4 and 5% of the *E. coli* population survives in the presence of the F Fe-TiO₂ 3* and F Fe-TiO₂ 5* photocatalysts, respectively.

In order to compare photocatalytic activity, a blank test (i.e. that involving no photocatalyst) was employed; after this measurement, it was confirmed that visible radiation has no elimination effect on *E. coli* bacteria [29]. When the radiation dose is duplicated by increasing the exposure time to 60 min, the photocatalysts efficiency increases by 1%, see Fig. 10.

The above described behavior is probably due to the granular surface of the F Fe-TiO₂ 3* film since, which is endowed of a low porosity and an *E_g* of 2.8 eV (Fig. 6a). For the F Fe-TiO₂ 5* film, *E_g* is smaller (*E_g* = 2.2 eV), see Fig. 6b; however, the texture of this last material is dense and has no porosity since contains multiple fractures due to the evaporation of the precursory solution and its adherence to the substrate is low. Under these conditions, the described samples cannot disable *E. coli* bacteria completely.

Fig. 11 shows the *E. coli* deactivation kinetics in contact with the F Fe-TiO₂ 3** and F Fe-TiO₂ 5** photocatalysts. When visible radiation is applied during 30 min, only 3 and 1% of *E. coli* survive respectively.

By duplicating the exposure time to 60 min, the photocatalytic activity increased; in the case of the F Fe-TiO₂ 3** photocatalyst only 2% of viable *E. coli* remained and with the F Fe-TiO₂ 5** sample no bacteria survived. This material and the conditions of this last run allow a total disinfection since microorganisms will no longer be able to reproduce.

The photoactivity of the F Fe-TiO₂ 5** thin film shown in Fig. 11 can be attributed to the textural properties and photocatalytic properties of this system, which presents a sinuous texture made of cavities formed by microcrystalline material. It is also worth commenting that defects, oxygen vacancies, Fe content and annealing of Fe-TiO₂ samples produce the overlap between the valence and conduction bands of this system. As the temperature increases, the *E_g* value decreases toward a lower energy. When the previous bands overlap, metallic conduction starts. If the photocatalysts are irradiated with visible light, e⁻ – h⁺ pairs are generated then, as a consequence, •OH radicals are formed. These radicals can attack the membranes of the bacteria adsorbed on the thin film. The smaller activity of the F Fe-TiO₂ 3** thin film compared to that of the F Fe-TiO₂ 5** material, can be attributed to the difference in the surface texture, where bacteria agglutination per unit area is smaller.

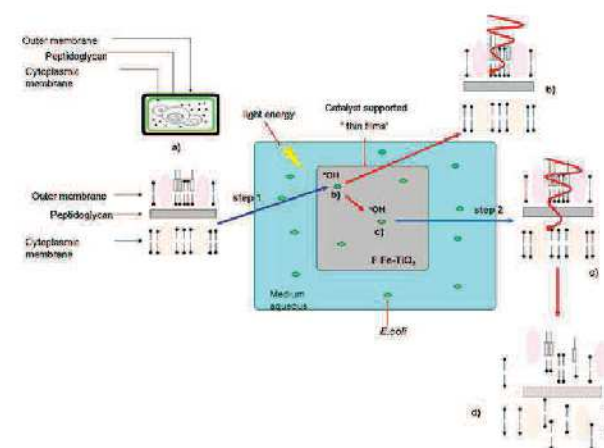


Fig. 12. Scheme of the photocatalytic degradation process of *E. coli* on F Fe-TiO₂ thin films.

3.5.3. Mechanism of *E. coli* degradation

Fig. 12 schematizes the *E. coli* deactivation process, where: (a) *E. coli* is protected by its external membrane, in this first step, microorganism adhere to the thin film surface; (b) the external membrane is now attacked by the reactive species produced by the photocatalytic effect of the F Fe/TiO₂ thin films; (c) the second step consists of a time period in which the existing species act on the cytoplasmic membrane; (d) in this case, the photocatalytic reaction plays an important role in the introduction of the attacking species through the cell membrane. This would be the reason why *E. coli* die in an effective way over the F Fe/TiO₂ thin films [27,28,30].

4. Conclusions

The photocatalytic activity of TiO₂ semiconductors doped with Fe and activated under visible light conditions is a very promising subject for the elimination of pathogen microorganisms and disinfection of surfaces in order to create self-cleaning areas with application for water disinfection.

The technique devised here for the preparation of thin films is an important one, since the rutile crystalline phase of the doped Fe TiO₂ materials was decreased to microcrystalline size, which involved an energy band gap value that is easily achieved under visible electromagnetic radiation.

The Fe–TiO₂ thin film photocatalysts developed here are based on the formation of a crystalline rutile phase, which presents an antimicrobial efficiency that results better than those formed from the crystalline anatase phase. This can be attributed, in the first case, to the fact that this material presents a higher contact area for the microorganism adherence and smaller Eg.

Acknowledgements

We wish to thank the Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa and the Área de Catálisis of this University for providing financial support and also to the Mexican Science and Technology Research Council (CONACYT) for the support received under Project No. 200394. We also want to thank to technicians Victor Hugo Lara and Patricia Castillo for the XRD and SEM, respectively, for their valuable help.

References

- [1] J.T. Yates Jr., Surf. Sci. 603 (2009) 1605.
- [2] O. Negishi, K. Takeuchi, J. Sol–Gel Sci. Technol. 22 (2001) 23.
- [3] J. Nelson, The Physics of solar cells, Imperial College Press, 2004, p. 43.
- [4] M.S. Wong, W.C. Chu, D.S. Sun, H.S. Huang, J.H. Chen, P.J. Tsai, N.T. Lin, M.S. Yu, S.F. Hsu, S.L. Wang, H.H. Chang, Appl. Environ. Microbiol. 72 (2006) 6111.
- [5] S. Malato, P. Fernández, M.I. Maldonado, J. Blanco, Catal. Today 147 (2009) 1–59.
- [6] R.V. Grieken, J. Marugan, C. Sordo, P. Martínez, C. Pablos, Appl. Catal. B: Environ. 93 (2009) 112–118.
- [7] A. Kubacka, M. Ferrer, A. Martínez Arias, M. Fernández García, Appl. Catal. B: Environ. 84 (2008) 87–93.
- [8] P.K. Kühn, F.I. Chaberny, K. Massholder, M. Stickler, W.V. Benz, H.G. Sonntag, Chemosphere 53 (2003) 71–77.
- [9] R.V. Grieken, S. Smolinski, D.M. Blake, Z. Huang, E.J. Wolfrum, W.A. Jacoby, Appl. Environ. Microbiol. 65 (9) (1999) 4094–4098.
- [10] J. Wist, J. Sanabria, C. Dierolf, W. Torres, C. Pulgarin, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 147 (2002) 241–246.
- [11] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W.Y. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, Chem. Rev. 95 (1995) 69–96.
- [12] D.M. Blake, P.C. Maness, Z. Huang, E.J. Wolfrum, J. Huang, J. Sep. Purif. Methods 28 (1) (1999) 1–50.
- [13] K. Onoda, S. Yoshikawa, Appl. Catal. B: Environ. 80 (2008) 277–285.
- [14] W. Xun, G. Wenqi, J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed. 23 (2) (2008) 198–202.
- [15] M. Asomoza, M.P. Domínguez, S. Solís, V.H. Lara, P. Bosch, T. López, Mater. Lett. 36 (1998) 249–253.
- [16] P. Bosch, T. López, M. Asomoza, R. Gómez, Langmuir 11 (1995) 4328–4332.
- [17] T. Kyotany, Anal. Sci. 22 (2006) 921.
- [18] B.L. Greenberg, D.M. Kalyon, M. Erol, M. Mezger, K. Lee, S. Lusk, Energ. Mater. 21 (2003) 185–199.
- [19] R. Swanepoel, J. Phys. E: Sci. Instrum. 16 (1983) 1214–1222.
- [20] V.E. Henrich, P.A. Cox, The surface science of metal oxides, Cambridge University Press, 1996.
- [21] Y. Wang, A. Suna, W. Mahler, R. Kasowski, J. Chem. Phys. 87 (12) (1987) 7315–7332.
- [22] T. López, E. Sánchez, P. Bosch, Y. Meas, R. Gómez, Mater. Chem. Phys. 32 (1992) 141–152.
- [23] E. Sánchez, T. López, Mater. Lett. 25 (1995) 271–275.
- [24] P. Kubelka, F.A. Munk, Z. Tech. Phys. 12 (1931) 593–601.
- [25] R.S. Hunter, R.W. Warold, The Measurement of the Appearance, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1987, 142–150.
- [26] H.R. Davidson, H. Hemmendinger, J. Opt. Soc. Am. 56 (8) (1966) 1102–1109.
- [27] K. Sunada, T. Watanabe, K. Hashimoto, Environ. Sci. Technol. 37 (2003) 4785–4789.
- [28] K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, Jpn. J. Appl. Phys. 44 (12) (2005) 8269–8285.
- [29] K.L. Yeung, W.K. Leung, N. Yao, S. Cao, Catal. Today 143 (2009) 218–224.
- [30] K. Sunada, T. Watanabe, K. Hashimoto, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 156 (2003) 227–233.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00075

Matrícula: 204280337

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
Fe-TiO₂ EN LÁMINAS DELGADAS Y
POLVOS CON PROPIEDADES
FOTOCATALÍTICAS Y BACTERICIDAS

En México, D.F., se presentaron a las 17:00 horas del día 19 del mes de enero del año 2012 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DR. JOSE RICARDO GOMEZ ROMERO
- DRA. FLORINA RAMIREZ VIVES
- DR. CELSO VELASQUEZ ORDOÑEZ
- DR. JIN AN WANG
- DR. FRANCISCO JAVIER TZOMPANTZI MORALES



ULISES ARELLANO SANCHEZ
ALUMNO

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: ULISES ARELLANO SANCHEZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JOSE ANTONIO DE LOS REYES
HEREDIA

PRESIDENTE

DR. JOSE RICARDO GOMEZ ROMERO

VOCAL

DRA. FLORINA RAMIREZ VIVES

VOCAL

DR. CELSO VELASQUEZ ORDOÑEZ

VOCAL

CANCELADO

DR. JIN AN WANG

SECRETARIO

DR. FRANCISCO JAVIER TZOMPANTZI
MORALES



UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

Unidad Iztapalapa

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE Fe-TiO₂ EN
LÁMINAS DELGADAS Y POLVOS CON PROPIEDADES
FOTOCATALÍTICAS Y BACTERICIDAS

TESIS QUE PRESENTA

Ing. Ulises Arellano Sánchez

PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS (QUÍMICAS)

Director: Dr. Maximiliano Asomoza Palacios

Enero 2012