



**UNSAM**  
UNIVERSIDAD  
NACIONAL DE  
SAN MARTÍN

---

# Fotocatálisis Heterogénea:

Caracterización de la Interfaz Fotocatalizador / Agua,  
Desarrollo de Nuevos Fotocatalizadores, e Inactivación de  
Bacterias Ambientales

---

Doctorado en Ciencia y Tecnología mención Química

Escuela de Posgrado

Tesista: Ing. Qca. Paula Z. Araujo

Director: Dr. Miguel A. Blesa

Tesis presentada para optar al título de Doctor en Ciencia y Tecnología

Mención Química de la

Universidad Nacional de San Martín

- 2008 -

## Resumen

Dentro de las llamadas Tecnologías Avanzadas de Oxidación para el tratamiento de aguas contaminadas, la Fotocatálisis Heterogénea ha alcanzado un desarrollo apreciable, pero su concreción en reactores de escala industrial no ha progresado del mismo modo.

En este trabajo se estudian posibles soluciones a algunos de los factores que han contribuido a las dificultades de la implementación de esta tecnología: escaso conocimiento de los fenómenos que ocurren en la interfaz semiconductor / agua, bajos rendimientos de los fotones, variabilidad de la fuente de luz para el caso de fotocátalisis solar, factores ambientales que afectan la eficiencia de los reactores de inactivación bacteriana. Se presentan tres capítulos, que tratan aspectos muy diferentes dentro de esta temática:

Cap. II: Estudios fundamentales del comportamiento de contaminantes en la interfaz agua / dióxido de titanio.

Cap. III: Síntesis, caracterización y aplicación de un fotocatalizador mesoporoso

Cap. IV: Evaluación del comportamiento de *Pseudomonas aeruginosa* en un reactor solar (SOLWATER) y su comportamiento ante factores de estrés.

El capítulo II demostró la potencialidad de la técnica de ATR-FTIR para estudiar no sólo las interfaces equilibradas, sino también las interfaces durante el curso de la reacción fotocatalítica. Se pudo medir el exceso superficial del contaminante modelo a medida que avanzaba la reacción, y se pudieron comparar velocidades de adsorción / desorción con velocidades de fotólisis. Se pudo demostrar que en el film empleado como fotocatalizador existen por lo menos dos tipos de sitios de accesibilidad distinta, ya que la cinética de intercambio de ligandos entre estos sitios y la solución es muy distinta, por lo que sus poblaciones en condiciones de fotólisis son totalmente diferentes. Estos resultados ilustran la importancia de los fenómenos de transferencia de materia. Se usaron los esquemas cinéticos sencillos más usuales para interpretar los resultados, y para evaluar comparativamente la performance de un sistema bajo iluminación continua y uno bajo iluminación intermitente.

Si bien la espectroscopia ATR-FTIR resultó una herramienta muy poderosa de caracterización, la misma no fue útil para intentar detectar directamente intermediarios en superficie

En el capítulo III se exploran alternativas que apuntan, precisamente al aprovechamiento de los fotones y a superar las limitaciones debidas a la variabilidad de la energía solar. Para ello se propone un tratamiento

en dos etapas separadas, una de adsorción y otra de remoción del contaminante y se propone que el  $m\text{-TiO}_2(600^\circ\text{C})$ , producido en este trabajo, puede ser un buen material para ésta finalidad.

En este capítulo se discutió la síntesis y las propiedades de los materiales sintetizados obteniendo un material óptimo para el tipo de tratamiento propuesto.

En el capítulo IV se discuten aspectos de los reactores de inactivación bacteriana por Fotocatálisis Heterogénea. Se demuestran las limitaciones del uso de reactores de recirculación para *Pseudomonas aeruginosa* y se exploraron las consecuencias de los procesos adaptativos de las mismas a factores condicionantes.

Las curvas de evolución de la enumeración bacteriana con el tiempo se modelaron con las ecuaciones comunes empleadas para modelar la fotólisis directa con lámparas germicidas. Por primera vez se evaluaron los valores de fluencia necesarios para alcanzar un dado valor de Crédito de Inactivación Microbiana (MIC) en un proceso fotocatalítico que emplea radiación de 366 nm.

## INDICE

---

Indice	IV
Agradecimientos	VII
Abreviaturas y Nomenclatura	XI
Indice de Figuras y Tablas	XVII
Resumen	1

### **Capítulo I: Introducción a la Fotocatálisis Heterogénea: conceptos generales**

Introducción	5
Fotocatálisis Heterogénea	6

### **Capítulo II: Estudios fundamentales del comportamiento de contaminantes modelo en la interfaz agua / TiO<sub>2</sub>.**

2.1 Introducción	15
2.2 Experimental	19
2.2.1. Equipamiento	19
2.2.2. Materiales	20
2.2.3. Material de vidrio	21
2.2.4. Los reactivos	21
2.2.5. Experimentos de adsorción de catecol y gálico sobre TiO <sub>2</sub>	22
2.2.6. Espectroscopía UV-Vis	24
2.2.7. Cromatografía en fase líquida de alta resolución	24
2.2.8. Isotermas de adsorción	26
2.2.9. Ensayos Fotocatalíticos	27
2.2.10. Circuito de irradiación	29
2.2.11. pH de la solución	30
2.3. Resultados y Discusión	31
<b>Catecol</b>	
2.3.2. Aspectos estructurales	31
2.3.3. Isotermas de adsorción de catecol	36
2.3.4. Procesamiento SVD	37
2.3.5. Determinación de la Isoterma de Langmuir $K_L^{ap}$ por SVD	40
2.3.6. Determinación de la Isoterma de Langmuir $K_L^{ap}$ por el método convencional	41
2.3.7. Fotodegradación de catecol sobre TiO <sub>2</sub> en presencia de luz ultravioleta A	45
<b>Ácido gálico</b>	
2.3.8. Aspectos estructurales	55
2.3.9. Isotermas de adsorción de ácido gálico	62
2.3.10. Determinación de la Isoterma de Langmuir $K_L^{ap}$ por SVD	64
2.3.11. Cinética de adsorción	66
2.3.12. Fotodegradación de ácido gálico sobre TiO <sub>2</sub> en presencia de luz ultravioleta A	69
2.4. Conclusión	81

**Capítulo III: Síntesis, caracterización y aplicación de TiO<sub>2</sub> mesoporoso**

3.1. Introducción	86
3.2. Experimental	87
3.2.1. Síntesis	87
3.2.2. Producción	90
3.2.3. Tratamiento térmico	93
3.2.4. Caracterización	93
3.2.4. Accesibilidad en la matriz porosa	95
3.2.5. Adsorción de contaminante modelo y degradación fotocatalítica	96
3.3. Resultados y Discusión	
3.3.1. Características estructurales	97
3.3.2. Accesibilidad y conectividad de poros	110
3.3.3. Adsorción de ácido gálico sobre TiO <sub>2</sub> mesoporoso	111
3.3.4. Ensayos fotocatalíticos	116
3.4. Conclusiones	119

**Capítulo IV: Inactivación de *Pseudomonas aeruginosa*. Factores que inciden en el diseño de un reactor por Fotocatálisis Heterogénea. SOLWATER**

4.1. Introducción	122
Métodos de inactivación microbiana	124
Reactor SOLWATER	126
Objetivos	128
4.2. Experimental	129
<b>4.2.1. Estudios en prototipo</b>	
Cepa y conservación	130
Mantenimiento en cajas	130
Cultivo toda la noche	130
Conformación del prototipo	131
Evaluación de la muestra obtenida	134
Transducción de señal del radiómetro	135
Limpieza del fotoreactor previo a cada ensayo	135
Ensayos a oscuras	135
Ensayos programados dinámicos y estáticos	136

**4.2.2 Estudios en laboratorio**

*Otros factores que pueden modificar la respuesta de *Pseudomonas aeruginosa* a la fotocatalisis.*

Materiales	136
Fuente de irradiación	137
Cepa y condiciones de cultivo	137
Sistema de irradiación	137
Experimentos para evaluar la incidencia de pre-exposiciones a la radiación UVA	138

## INDICE

---

Experimentos para evaluar la influencia del estrés nutricional sobre el proceso de inactivación	139
4.3. Resultados y discusión	140
4.3.1. Ensayos con el prototipo	140
Fotocatálisis heterogénea y fotólisis (SODIS)	143
4.3.2. Ensayos a escala laboratorio	149
Mecanismos de protección	149
Ayuno	150
Preirradiación	154
Cinética de desinfección	157
4.4. Conclusiones Parciales	164
<b>5. Conclusiones generales</b>	166
<b>Referencias</b>	172