



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE TRICLOSAN
MEDIANTE TiO_2 SOPORTADO EN TEZONTLE EN UN
REACTOR TIPO CPC”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA QUÍMICA

P R E S E N T A :

SANDRA MARTÍNEZ DOMÍNGUEZ



MÉXICO, D.F. 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: DR. VICTOR MANUEL LUNA PABELLO
Secretario: DRA. TATIANA EUGENIEVNA KLIMOVA BERESTNEVA
Vocal: M. EN I. JULIO CÉSAR MORALES MEJÍA
1^{er}. Suplente: M. EN C. MARÍA GUADALUPE LEMUS BARAJAS
2^{do}. Suplente: DR. ALFONSO DURÁN MORENO

Sitio donde se desarrolló el tema:

PLANTA SOLAR, INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM.

ASESOR DEL TEMA

SUPERVISOR TÉCNICO

M. EN I. JULIO CÉSAR MORALES MEJÍA

DR. RAFAEL ALMANZA SALGADO

SUSTENTANTE

SANDRA MARTÍNEZ DOMÍNGUEZ

Resumen

El triclosan (TCS) se ha usado como agente antibacterial por más de 30 años en muchas regiones del mundo y está presente en efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales, ríos, aguas superficiales e, incluso, en depósitos subterráneos. Este compuesto químico es resistente a los procesos convencionales de tratamiento de aguas (tratamiento primario y tratamiento biológico) y se ha clasificado como disruptor endocrino y contaminante emergente por varias organizaciones ^{3, 16, 20, 25}. Por ello es esencial desarrollar y/o mejorar procesos eficientes que permitan su transformación en sustancias no tóxicas y, preferentemente, su mineralización. En el presente trabajo, dióxido de titanio (TiO_2) fue inmovilizado mediante la formación de películas gruesas sobre *tezontle* (piedras mesoporosas de origen volcánico), creando un fotocatalizador con el que se llenaron tubos de vidrio Pyrex® que conforman un reactor solar fotocatalítico con colectores de parábola compuesta (reactor de lecho empacado tipo CPC). Un reactor piloto y uno a escala laboratorio tipo CPC fueron usados para remover el triclosan disuelto del agua. La estructura y composición de las películas de TiO_2 en *tezontle* fue determinada mediante difracción de rayos X y microscopia electrónica de barrido de emisión de campo; las películas presentan una alta estabilidad mecánica, excelente adhesión a las piedras y actividad fotocatalítica. La eficiencia de remoción de la molécula orgánica es relacionada con las condiciones experimentales iniciales y la irradiancia. Se encontró que un pH básico y la presencia de un oxidante químico como el anión persulfato favorecen la remoción de triclosan, la cual fue cercana a 75% en 2 horas de exposición a la radiación UVA ($30\text{W}/\text{m}^2$) en el reactor a nivel laboratorio. Por otra parte la remoción de triclosan fue proporcional al caudal del influente recirculado y a la dosis de radiación UV en el reactor escala piloto.

Abstract

Triclosan (TCS) has been used as an antimicrobial agent for more than 30 years and is present in effluents from wastewater treatment plants, in receiving rivers, in tap water and even in groundwater. This chemical compound is resistant to conventional water treatment processes and has been classified as endocrine disruptor and emerging concern pollutant by several organizations^{3, 16, 20, 25}. For this reason it is essential to find an efficient process that allows its degradation to non-toxic substances. In this study, TiO₂ was immobilized by forming thick TiO₂ films on *tezontle*, (volcanic meso-porous stones), creating a photocatalyst that fills a Pyrex® CPC reactor (packed bed reactor type CPC). A pilot scale and a bench scale photocatalytic reactor are used to remove aqueous triclosan from water. Films structure and composition is determined experimentally by X-ray diffraction and SEM with a EDS detector. Films present a very high mechanical stability, excellent adhesion on stones and photocatalytic activity. Efficiency of the organic molecule removal is being related with initial conditions. Reactor, packed with covered stones, presents a reasonable pressure drop. One of the main goals is to have the reactor in operation without any solid – liquid separation step (which is quite expensive energy – demanding) and to employ locally available and inexpensive packing material for the reactor, reaching high cleaning of polluted water. It was found that a basic pH and in the presence of an oxidant such as sodium persulfate, is favoring the removal of triclosan, which was almost 75% within 2 hours of exposure to UVA radiation (30W/m²) in the bench scale reactor. Moreover triclosan removal increases as the influent flow and the UV dose radiation to increase in the pilot scale reactor.

Abreviaturas

AOP—Advanced Oxidation Process

CAS—Chemical Abstracts Service

CEC—Contaminante de interés emergente

CONAGUA—Comisión Nacional del Agua

CPC—Captador de parábola compuesta

DBO₅—Demanda bioquímica de oxígeno

DCDD—Dibenzodictloro-p-dioxina

DDT—Dicloro Difenil Tricloroetano Insecticida

DQO—Demanda química de oxígeno

EDC—disruptores endocrinos

JEG-3—Línea celular obtenida del coriocarcinoma humano que afecta a la placenta principalmente, y que por sus características bioquímicas es utilizada como modelo fiable en estudios de la función placentaria

Ka—Constante de disociación ácida (pKa=-log[Ka])

LA—Lodos Activados

L-H—Langmuir-Hinshelwood

LMP—Límites máximos permisibles

MN—Minnesota

MP—Paratión metílico

NMP—Número más probable

NOM—Norma Oficial Mexicana

pH—Medida de la acidez o alcalinidad del medio en función de la concentración de iones hidronio (pH=-log[H₃O⁺])

PTAR—Planta de tratamiento de aguas residuales

PVC—Policloruro de vinilo

pZc—Punto de carga cero

SEMARNAT—Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales

SST—Sólidos suspendidos totales

TCS—Triclosan

TCV—Tetraclorvinfos

UNAM—Universidad Nacional Autónoma de México

USA—United States of America

USEPA—Environmental Protection Agency

USGS—Geological Survey

UVA—Radiación ultravioleta de onda larga

UV—Radiación ultravioleta

1.4.1.1.6	Reactor solar fotocatalítico tipo CPC.....	53
1.4.1.1.6.1	Diseño geométrico de un reactor solar tipo CPC.....	55
1.4.1.1.6.2	Consideraciones para la elaboración de un fotorreactor...	57
2.	Metodología	
2.1	Fotocatalizador.....	60
2.1.1	Material de soporte.....	60
2.1.2	Sinterizado de películas de SiO ₂	61
2.1.3	Sinterizado de películas de TiO ₂	62
2.2	Elaboración de la solución de triclosan.....	65
2.3	Espectrofotómetro.....	65
2.4	Caracterización del fotocatalizador.....	66
2.5	Reactores fotocatalíticos.....	66
2.5.1	Reactor a escala.....	67
2.5.2	Reactor piloto.....	69
2.5.2.1	Sistema hidráulico.....	70
2.5.2.2	Elementos de medición.....	70
2.5.2.3	Sistema de adquisición de datos.....	71
2.5.2.4	Estación Radiométrica.....	72
2.6	Experimentación.....	73
2.6.1	Disoluciones de triclosan.....	73
2.6.2	Curva de calibración: concentración de TCS en función de la absorbancia.....	74
2.6.3	Degradación por fotólisis de TCS.....	75
2.6.4	Degradación de TCS por fotocátalisis heterogénea en el reactor a escala.....	75
2.6.5	Degradación de TCS por fotocátalisis heterogénea en el reactor piloto.....	76

3. Resultados y Discusión	
3.1 Curva de calibración para la cuantificación de TCS.....	78
3.2 Proceso de fotólisis de triclosan.....	79
3.3 Caracterización del fotocatalizador.....	82
3.3.1 Difracción de rayos X para <i>tezontle</i> y TiO ₂ sinterizado.....	82
3.3.2 Microscopía electrónica de barrido para el nuevo material fotocatalítico.....	84
3.4 Degradación de TCS por fotocatálisis heterogénea en el reactor CPC a escala laboratorio.....	88
3.4.1 Efecto de la presencia de un oxidante (Na ₂ S ₂ O ₈).....	88
3.4.2 Efecto del pH en la remoción de triclosan.....	93
3.5 Degradación de TCS por fotocatálisis heterogénea en el reactor piloto CPC.....	99
3.5.1 Efecto del flujo en el proceso de oxidación fotocatalítica.....	99
3.5.2 Cantidad de radiación UV recibida.....	102
4. Conclusiones.....	104
Anexo A.....	107
Referencias.....	112

Introducción

De entre todas las técnicas de descontaminación existentes, los procesos fotocatalíticos surgen como una alternativa sustentable para la eliminación de contaminantes orgánicos de agua y aire; estos procesos han recibido un creciente interés en los últimos años, ya que son potencialmente capaces de mineralizar en su totalidad muchos de estos compuestos orgánicos presentes en aguas residuales.

La fotocatálisis heterogénea es un proceso basado en la excitación de un semiconductor por luz de energía igual o mayor que la de su *band gap*. Esta excitación genera pares electrón-hueco, los cuáles dan lugar a reacciones de tipo *redox* con las especies adsorbidas en la superficie del catalizador. Existe una variedad muy amplia de materiales semiconductores, pero sin duda, el TiO_2 es el más adecuado como fotocatalizador debido a su alta actividad, foto-estabilidad y disponibilidad. El TiO_2 existe en tres formas cristalográficas principales (anatasa, brookita y rutilo); de estas, solo sus formas anatasa y rutilo presentan actividad fotocatalítica.

Una tecnología clave para la aplicación práctica de la fotocatálisis a los problemas ambientales es la inmovilización de TiO_2 como película delgada sobre un sustrato sólido, ya que esto permite una operación sin necesidad de un sistema de filtración nanoscópico para la recuperación del catalizador (en la mayoría de los procesos fotocatalíticos el TiO_2 se usa en forma de partículas nanométricas suspendidas), lo que sugiere sistemas complicados de implementar y de un alto costo.

El TiO_2 puede depositarse en sustratos tales como sílice, vidrio boro-silicato (como el vidrio Pyrex®), cuarzo, acero inoxidable, etc. Además, las películas de TiO_2 han encontrado aplicaciones muy diversas, partiendo de la fotocatálisis para tratamiento de aguas o generación de hidrógeno hasta recubrimientos protectores antireflejantes, celdas solares, baterías y sensores de litio entre otras. Dichas

películas se preparan a menudo mediante métodos costosos como la deposición por láser, deposición química o física por vapor y evaporación reactiva, entre otros.

Entre los métodos de deposición de TiO_2 de bajo costo está el proceso sol-gel. El interés en éste es debido a virtudes como su homogeneidad, fácil control del proceso y condiciones de presión y temperatura bajas para su elaboración.

La actividad fotocatalítica de las películas de TiO_2 soportadas en una piedra porosa (*tezontle*), fue evaluada mediante la oxidación fotocatalítica del compuesto farmacéutico conocido como triclosan o irgasan, el cual es un contaminante emergente perteneciente al grupo de los disruptores endocrinos (EDC por sus siglas en inglés). El término EDC se refiere a cualquier compuesto químico que, una vez incorporado en un organismo, interfiere con su sistema endocrino, y altera o interrumpe las funciones normales de este sistema. Esto quiere decir que pueden alterar el crecimiento, maduración y reproducción de cualquier tipo de organismo vivo.

Para este estudio se eligió como contaminante al triclosan, 5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi) fenol, ya que es ampliamente utilizado en todo el mundo como agente antibacterial en productos de cuidado personal, por ejemplo, desodorantes, jabones, cremas, pastas dentales y cosméticos, así como aditivo en plásticos (sobre todo en juguetes para niños) ya que les confiere propiedades antibacteriales.

En este estudio, se inmovilizó TiO_2 sobre *tezontle*, mediante la formación de películas gruesas por el proceso sol-gel. El *tezontle* que sirve como soporte, es una piedra mesoporosa de origen volcánico, ampliamente presente en México, químicamente estable y mecánicamente resistente. La deposición de TiO_2 en *tezontle* se considera ventajosa con respecto a aquella como películas planas (en otro tipo de sustratos como vidrio Pyrex®), porque se considera que dicha piedra ha de aumentar la porosidad de las películas de TiO_2 .

El nuevo material fotocatalítico fue probado en un reactor solar tipo CPC a escala piloto, el cual consiste en una serie de tubos de vidrio Pyrex®, llenos con las

pedras recubiertas de TiO_2 , dispuestos en forma inclinada con respecto a la horizontal (inclinación igual a la latitud), expuestos a la luz solar y conectados a manera de formar un circuito, a través del cual, es impulsada una solución acuosa de triclosan por medio de una bomba.

La eficiencia de remoción de triclosan se relacionará con las condiciones iniciales e irradiancia; se tomaron muestras de la solución a varios tiempos para su análisis. La irradiación solar fue medida en la estación radiométrica de la planta solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM.

Objetivos

Objetivo general

Tener en operación un reactor que no necesite un proceso de separación sólido-líquido (el cual es altamente demandante en costo y energía), empleando un material de empaque para el reactor, disponible y de bajo costo, alcanzando una eficiente remoción de contaminantes orgánicos mediante oxidación fotocatalítica.

Objetivos específicos

1. Caracterizar y comprobar la funcionalidad del material fotocatalítico creado a partir de *tezontle* y dióxido de titanio.
2. Determinar las mejores condiciones de operación de un reactor piloto tipo CPC para una alta remoción del contaminante emergente triclosan.
3. Cuantificar la cantidad de triclosan removida a través del proceso de fotocátalisis heterogénea.

Hipótesis

La molécula sintética triclosan puede oxidarse mediante el proceso de fotocátalisis heterogénea con TiO_2 inmovilizado en *tezontle*, a través de la implementación de un reactor solar tipo CPC.

CAPITULO I

Marco Teórico

1.1 Problemática de contaminación del agua

Aunque el agua es la sustancia más abundante en la Tierra, únicamente 2.53% del total es agua dulce y el resto es agua salada¹. Aproximadamente las dos terceras partes del agua dulce se encuentran inmovilizadas en glaciares y al abrigo de nieves perpetuas.

Por otro lado, los recursos de agua dulce se ven aún más reducidos por la contaminación. Dos millones de toneladas de desechos son arrojados diariamente en aguas receptoras, incluyendo residuos industriales y químicos, vertidos humanos y desechos agrícolas (fertilizantes y pesticidas), entre otros.

Si se suman las variaciones espaciales y temporales del agua disponible, se puede decir que la cantidad de agua existente para todos los usos está comenzando a escasear y esto conlleva a una crisis del agua.

1.2 Contaminantes emergentes

El agua ha sufrido un alarmante deterioro en su calidad debido a su uso como medio de eliminación de residuos. Durante décadas, toneladas de sustancias biológicamente activas, sintetizadas para su uso en la agricultura, la industria, la medicina, etc., han sido vertidas al medio ambiente sin considerar las posibles consecuencias.

En los últimos años, el desarrollo de nuevos y más sensibles métodos de análisis ha permitido alertar de la presencia de nuevos contaminantes, potencialmente peligrosos, denominados globalmente como “emergentes”². La US EPA (United States Environmental Protection Agency) define contaminante de interés emergente o CEC’s por sus siglas en inglés, como compuestos químicos que se han descubierto en el agua y que previamente no habían sido detectados o que han empezado a ser detectados a niveles que pueden ser significativamente diferentes de los esperados. Son llamados de interés emergente porque el riesgo para la salud humana y el medio ambiente asociado con su presencia, frecuencia de aparición u origen, todavía se encuentra en evaluación³.

La USGS (United States Geological Survey) indica que los contaminantes emergentes son cualquier compuesto químico sintético o natural o incluso cualquier microorganismo que no es comúnmente monitoreado en el ambiente y que tiene la capacidad de causar efectos adversos sobre la salud humana y animal, los cuales pueden ser conocidos o solo sospechados⁴.

Una característica de este grupo de contaminantes es que no necesita estar por mucho tiempo en el ambiente para causar efectos negativos, puesto que para algunos de ellos, sus altas tasas de transformación y/o remoción se pueden equilibrar con su continua introducción en el ambiente. Además se sabe que no se requieren altas concentraciones de estos compuestos en el medio ambiente para ocasionar alteraciones en el funcionamiento de los organismos acuáticos.

Debido a que los contaminantes emergentes son en su mayoría compuestos polares y potencialmente resistentes a la biotransformación, no son oxidados o eliminados durante un tratamiento convencional de aguas residuales, por lo que pueden estar presentes en las aguas superficiales y subterráneas a través de los efluentes de descarga.

Estos compuestos entran en el ambiente a través de fuentes como:

- Aguas residuales de tipo doméstico e industrial
- Residuos o lodos de las plantas de tratamiento de aguas residuales

- Efluentes hospitalarios
- Actividades agrícolas y ganaderas.

Entre los tipos de contaminantes emergentes que más frecuentemente se han encontrado en el ambiente, se pueden mencionar los siguientes:

- Pesticidas o plaguicidas
- Productos farmacéuticos
- Productos de cuidado e higiene personal
- Drogas ilícitas
- Hormonas esteroides (naturales y sintéticas)
- Compuestos “estilo de vida” (cafeína, nicotina, edulcorantes)
- Surfactantes
- Productos para tratamientos de aguas
- Aditivos industriales y subproductos
- Retardantes de llama/fuego
- Aditivos alimentarios^{5,6}

1.2.1 Legislación en México sobre contaminantes emergentes

En la última década, se ha despertado un especial interés tanto por parte de la sociedad así como por las autoridades legislativas internacionales, en torno a la protección del medio ambiente⁷. Esto se ha materializado en regulaciones cada vez más estrictas, sobre todo para aquellas sustancias que presentan un efecto tóxico en la esfera biológica al ser liberados en ella⁸.

Es así como las normas oficiales mexicanas NOM-001, NOM-002 y NOM-003 emitidas por la SEMARNAT, establecen los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, en los sistemas de alcantarillado urbano y municipal y las que se reúsen en servicios al público respectivamente (Tablas 1.1 y 1.2).

Tabla 1.1 Límites máximos permisibles (LMP) para metales pesados y cianuros^{9, 10}

Parámetro	LMP (mg/L) Promedio mensual	
	NOM 001. Descarga en aguas y bienes nacionales. Ríos. Protección de la vida acuática	NOM 002. Descarga en sistemas de alcantarillado urbano o municipal.
Arsénico	0.1	0.5
Cadmio	0.1	0.5
Cianuros	1.0	1.0
Cobre	4.0	10
Cromo	0.5	0.5
Mercurio	0.005	0.01
Níquel	2	4
Plomo	0.2	1
Zinc	10	6

Tabla 1.2 LMP de contaminantes en aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público¹¹

Tipo de Reúso	Promedio Mensual				
	Coliformes fecales NMP/100mL	Huevos de Helminto (huevos/L)	Grasas y aceites mg/L	DBO5 mg/L	SST mg/L
Servicios al público con contacto directo	240	≤ 1	15	20	20
Servicios al público con contacto indirecto u ocasional	1000	≤ 5	15	30	30

Como puede observarse en las tablas anteriores, las aguas tratadas que se descargan directamente a ríos y que tienen desembocadura en los océanos, carecen de regulación en cuanto a la cantidad que puede haber en ellas de sustancias orgánicas u inorgánicas específicas, (sin considerar los límites establecidos en parámetros como DBO y DQO), de las cuales se desconoce su efecto en el ecosistema marino. De cualquier modo su presencia en el océano sería inadvertida debido a que no existe tecnología aún, que pueda detectar concentraciones menores a algunos picogramos por litro.

Por otra parte, debido a la gran importancia que tiene para México, las reservas de agua almacenadas en los acuíferos, la creciente demanda de agua subterránea y su lenta renovación, es como las autoridades mexicanas han hecho un esfuerzo por

regular y establecer la calidad del agua que se envía a estos depósitos naturales de agua. Así surge la NOM-014-CONAGUA-2003¹², que dicta los requisitos para la recarga artificial de acuíferos con agua residual tratada (Tabla 1.3).

Tabla 1.3 Niveles máximos permisibles de contaminantes no regulados por norma en aguas residuales destinadas a la recarga artificial de acuíferos¹²	
Contaminante	Máximo nivel (mg/L)
Microbiológicos	
Cryptosporidium	Ausencia o no detectable
Vibrio cholerae	Ausencia o no detectable
Giardia lamblia	Ausencia o no detectable
Conteo de bacterias heterotróficas (HPC)	Ausencia o no detectable
Legionella	Ausencia o no detectable
Enterovirus	Ausencia o no detectable
Productos de desinfección	
Bromatos	0.010
Cloritos	1.0
Ácidos haloacéticos (HAA5)	0.060
Desinfectante	
Cloroaminas (como Cl ₂)	Ausencia o no detectable
Bióxido de cloro (como ClO ₂)	Ausencia o no detectable
Químicos inorgánicos	
Antimonio	0.006
Asbesto (fibra > 10 µm)	7 millones de fibras/L
Berilio	0.004
Boro	0.3
Hierro	0.3
Plata	0.1
Selenio	0.05
Químicos orgánicos	
Acrilamida	0.0005
Alacloro	0.02
Aldicarb	0.01
Atrazina	0.002
Benzo(a) pireno (PAHs)	0.002
Bifenilos policlorados (PCBs)	0.0005
Carbofurano	0.005
Clorobenceno	0.1
Cloruro de vinil	0.002
Dalapon	0.2
Dibromoetileno	0.00005
1,2-Dibromo-3-cloropropano (DBCP)	0.001
o-Diclorobenceno	0.6
p-Diclorobenceno	0.075
1,2-Dicloroetano	0.005
1,1-Dicloroetilo	0.007
Cis-1,2-Dicloroetileno	0.07
Trans-1,2-Dicloroetileno	0.1
Diclorometano	0.005

Tabla 1.3 Niveles máximos permisibles de contaminantes no regulados por norma en aguas residuales destinadas a la recarga artificial de acuíferos¹²

Contaminante	Máximo nivel (mg/L)
1,2-Dicloropropano	0.005
Di(2-etilhexil) adipato	0.4
Di(2-etilhexil) ftalato	0.006
Dinoseb	0.007
Dioxina (2, 3, 7, 8-TCDD)	0.00000003
Diquat	0.02
Endothall	0.1
Endrin	0.002
Epiclorohidrina	0.002
Epóxido de heptacloro	0.0002
Estireno	0.02
Fenoles o compuestos fenólicos	0.3
Glifosato	0.7
Heptacloro y epóxido de heptacloro	0.001
Hexaclorobenceno	0.001
Hexaclorociclopentadieno	0.05
Metil-terbutil-éter	0.03
Metoxicloro	0.02
Oxamil (Vidato)	0.2
Pentaclorofenol	0.001
Picloram	0.5
Simazina	0.004
Tetracloroetileno	0.005
Tetracloruro de carbono	0.005
Toxafeno	0.003
2,4,5-TP (Silvex)	0.05
1,2,4-Triclorobenceno	0.07
1,1,1-Tricloroetano	0.2
1,1,2-Tricloroetano	0.005
Tricloroetileno	0.005
Radioactivos	
Radio 226 y Radio 228 (Combinados)	5 pCi/L
Uranio	30 µg/L

Tan solo hasta marzo de 2004, casi 23 millones de sustancias orgánicas e inorgánicas han sido anexadas en “*The American Chemical Society’s*” en su registro CAS. Aproximadamente un tercio de estas sustancias estaba comercialmente disponible. En contraste, solamente alrededor de un cuarto de millón de estos compuestos está inventariado o regulado por algunos países a nivel mundial⁶.

Con esta amplia gama de potenciales contaminantes, se debe reconocer el esfuerzo de las autoridades mexicanas por legislar y establecer los LMP de

sustancias tóxicas. Sin embargo sigue siendo insuficiente y preocupante que muchos compuestos clasificados como disruptores endocrinos no se encuentren en esta lista.

De acuerdo con lo anterior, se puede decir que México no tiene una legislación amplia para regular la descarga a aguas de contaminantes emergentes, que se necesita mucha más investigación en cuanto a sus potenciales efectos en el ambiente y en la salud humana, así como desarrollar tecnología de fácil acceso que permita detectar rutinariamente su presencia cuando están en bajas concentraciones y que debe de reconocerse la necesidad de nuevos métodos que permitan eliminar o atenuar la presencia de estos contaminantes en el medio ambiente.

1.2.2 Contaminantes emergentes en las aguas de México

Aproximadamente 70% de las aguas residuales generadas por la Zona Metropolitana del Valle de México son descargadas sin tratamiento alguno por medio de tres canales hacía el Valle del Mezquital, ubicado en el estado de Hidalgo, donde son usadas para el riego principalmente, situación por demás preocupante al desconocerse el tipo de contaminantes que se encuentran en éstas aguas, y el efecto que podrían causar en el ambiente y en la salud pública.

Al respecto, científicos de la Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM, en colaboración con la Universidad Tecnológica de Berlín, comprobaron la existencia de por lo menos 11 compuestos farmacéuticos en aguas subterráneas y residuales de sistemas de riego utilizadas para la agricultura¹³. Su hipótesis de encontrar dichos compuestos en éstas aguas se basó en que su venta en México excede 2000 kg/año. Algunos de los compuestos encontrados incluyen eritromicina, ibuprofeno, naproxeno y diclofenaco por mencionar algunos. El rango de concentraciones en el cual se encontraron está en el orden de $\mu\text{g/L}$.

De igual modo, estudios similares demuestran la presencia de contaminantes emergentes en los suelos destinados al riego de hortalizas y otros usos agrícolas en Tula, Hidalgo. En ellos se han encontrado fármacos ácidos tales como naproxeno, ibuprofeno y carbamazepina, y compuestos fenólicos clasificados como disruptores

endocrinos entre los que se encontraron 4-nonilfenol, bisfenol A y triclosan (TCS), etc. Las mayores concentraciones, fueron encontradas en la zona de mayor acumulación de materia orgánica y cercana al canal de riego¹⁴.

Por otro lado, algunas investigaciones llevadas a cabo en la zona costera del Caribe en la península de Yucatán, comprueban la presencia de contaminantes emergentes en depósitos naturales de agua conocidos como “cenotes”, llamados así por la antigua cultura maya, que en su lengua significa *pozo de agua*.

Al igual que en la zona del Mezquital del Valle de Tula, entre los contaminantes emergentes encontrados en Yucatán, están el ibuprofeno y el naproxeno, por mencionar los más comúnmente conocidos. Además, por el desarrollo del turismo y el rápido crecimiento de la población, se encontraron también compuestos como la cafeína, la cocaína y el TCS¹⁵.

1.2.3 Disruptores endocrinos como contaminantes emergentes.

Dentro de los contaminantes emergentes, una amplia gama de sustancias químicas, tanto naturales como sintéticas, son sospechosas de alterar la función endocrina, incluidos productos farmacéuticos, dioxinas y compuestos similares, bifenilos policlorados, DDT y otros pesticidas, plastificantes, etc. Así los disruptores endocrinos (EDC's por sus siglas en ingles), pueden interferir con el sistema endocrino del cuerpo y producir efectos adversos en las funciones reproductivas, neurológicas e inmunológicas así como en el desarrollo normal tanto de seres humanos como de la fauna. Actualmente diversas organizaciones estudian sus posibles efectos en la salud humana, incluyendo disminución en la fertilidad y el incremento en la incidencia de endometriosis y algunos tipos de cáncer¹⁶.

A consecuencia de la exposición a estas sustancias por parte de organismos acuáticos, numerosos estudios han documentado la interrupción de la diferenciación sexual y la feminización o desmasculinización de peces macho así como alteraciones en el comportamiento reproductivo, acciones anticonceptivas en peces y el

incremento en los niveles de resistencia a los antibióticos¹⁷. Alteraciones similares se reportan en anfibios, reptiles, aves y mamíferos expuestos a través de diversas vías.

Algunas investigaciones demuestran que los disruptores endocrinos pueden suponer un mayor riesgo durante el desarrollo prenatal y postnatal de los seres vivos, incluyendo al feto humano, los cuales son mucho más sensibles a sustancias químicas exógenas que los adultos. Observaciones en roedores y humanos muestran que una simple exposición a estas sustancias durante etapas tempranas de la vida no solo afecta a esa generación sino que también induce cambios permanentes que pasan de generación en generación¹⁸.

1.3 Triclosan

Entre todos los disruptores endocrinos el TCS ha ganado un especial interés entre los investigadores, debido a su amplio uso y producción así como por sus propiedades toxicológicas y fisicoquímicas. Tan solo en Europa cerca de 350 toneladas de TCS son producidas anualmente para aplicaciones comerciales, mientras que en Estados Unidos, más de 300 ton/año de TCS son desechadas en aguas residuales¹⁹.

El TCS, es un ingrediente activo en muchos productos para el hogar y desinfectantes y ha sido extensamente utilizado para mejorar la higiene ambiental. Está registrado como un agente antibacterial, desinfectante y fungicida. Se comenzó a usar en la década de los 70's como un agente antibacterial en los jabones. Éste apareció más como una estrategia de mercadeo que como una necesidad medica²⁰. Al respecto, la *American Medical Association* no ha ratificado la necesidad o eficacia del TCS y otros agentes antibacteriales en productos de cuidado personal²¹.

El uso generalizado de TCS es debido a que actúa en contra de las bacterias gram positivas y gram negativas, pero como ya se mencionó, la seguridad en cuanto al uso de este compuesto ha sido cuestionada por las siguientes razones:

- i. Su conversión por fotodegradación en dioxinas y furanos (compuestos cancerígenos)

- ii. Similitud estructural con el Bisfenol A (Considerado también disruptor endocrino)
- iii. Metilación biológica en compuestos más tóxicos
- iv. Facilidad para su bioacumulación (al ser lipofílico se deposita en tejidos grasos y otros órganos)
- v. Toxicidad para la fauna silvestre²²

El TCS se encuentra actualmente en los siguientes productos²⁰:

- | | |
|--|------------------------------------|
| - Jabón para manos | - Pasta dental |
| - Productos de lavado de trastes | - Desodorantes y antitranspirantes |
| - Detergentes y suavizantes de lavandería | - Cosméticos |
| - Plásticos (juguetes y tablas para cortar comida) | - Acondicionadores de cabello |
| | - Esponjas impregnadas |
| | - Pesticidas |

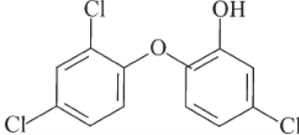
La cantidad de TCS contenida en estos productos típicamente oscila entre 0.1 y 0.3 % en peso²³, con lo que se ha estimado que por cada 1,000 habitantes se hace uso de por lo menos 3,000 a 5,000 mg de TCS por día¹⁹.

Debido a sus diversas aplicaciones y amplio uso así como por sus características lipofílicas, el TCS se convierte en un contaminante frecuentemente encontrado tanto en el medio ambiente (sedimentos marinos, aguas residuales urbanas, aguas superficiales, peces expuestos a aguas residuales, entre otros), así como en el cuerpo humano, en plasma sanguíneo, incluso en leche materna²⁴.

1.3.1 Características fisicoquímicas del triclosan

El triclosan, con el nombre químico 5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi) fenol y no. de registro CAS 3380 – 34 -- 5, es un compuesto fenólico, cuyo coeficiente de repartición ($\log K_{o/w}$) es de 4.8 lo que representa una alta afinidad por los tejidos grasos, e indica su alto potencial de bioconcentración, característica de importancia para el consecuente entendimiento de ocurrencia en mayores concentraciones

conforme se incrementan los niveles tróficos. En la Tabla 1.4 se muestran las características fisicoquímicas del TCS^{25, 26}.

Tabla 1.4 Propiedades fisicoquímicas del triclosan	
Nombre químico	5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi) fenol
Registro CAS	3380-34-5
Nombres comerciales	Irgasan ® DP300, Irgasan ® PG60 Irgacare ® MP Irgacare ® CF100 Irgacide ® LP10
Estructura química	
Fórmula empírica	C ₁₂ H ₇ Cl ₃ O ₂
Presentación comercial	Polvo cristalino blanco
Peso molecular	289.5
Punto de fusión	56-58 °C
Densidad relativa	1.55 ± 0.04 g/cm ³
pKa (ácido débil)	7.9
Espectro UV-Vis	200-800 nm
Coefficiente de partición	log K _{ow} =4.8
Solubilidad en agua destilada	0.001 g TCS/100g agua a 20°C
Solubilidad en etanol al 70% o 95%	>100 g TCS/100 g de etanol a 25°C
Toxicidad	No tóxico para mamíferos Tóxico para organismos acuáticos

1.3.2 Fotodegradación del triclosan

Los procesos abióticos, tales como la fotólisis, son de gran importancia en la determinación de la ocurrencia acuática de compuestos farmacéuticos tales como el TCS. Las reacciones fotolíticas, son a menudo complejas, involucrando una amplia variedad de reacciones paralelas o competitivas entre sí que conducen a múltiples productos de reacción.

La identificación de estos productos de transformación y la explicación de los mecanismos de reacción, son de crucial importancia en la comprensión de su destino en el medio ambiente. Su determinación es complicada y laboriosa por lo que se requiere de la aplicación de métodos instrumentales avanzados tales como la cromatografía líquida combinada con espectrometría de masas²⁷.

Estos métodos han ganado popularidad y se han convertido en una de las técnicas preferidas para el análisis de fármacos y sus productos de transformación derivados de las reacciones de fotólisis que ocurren en el medio ambiente acuático.

El estudio del comportamiento fotoquímico de contaminantes es una cuestión clave en términos de la formación de productos tóxicos²⁸. En el caso del TCS, la fotólisis podría ser un método prometedor para reducir aún más la concentración del TCS más allá de la atenuación existente en los procesos de tratamiento biológico de aguas residuales.

Cuando es descargado en aguas superficiales, el TCS tiende a presentar una alta resistencia a la ionización. Esto dado que el pH de estas aguas se encuentra comúnmente entre 8 y 9, mientras que el pKa del TCS es de 7.9, lo que indica una constante de disociación pequeña, y en consecuencia se puede decir que dicha sustancia es un ácido débil y estará parcialmente disociada (Fig. 1.1). Es así que el TCS en aguas superficiales es degradado principalmente por fotólisis.

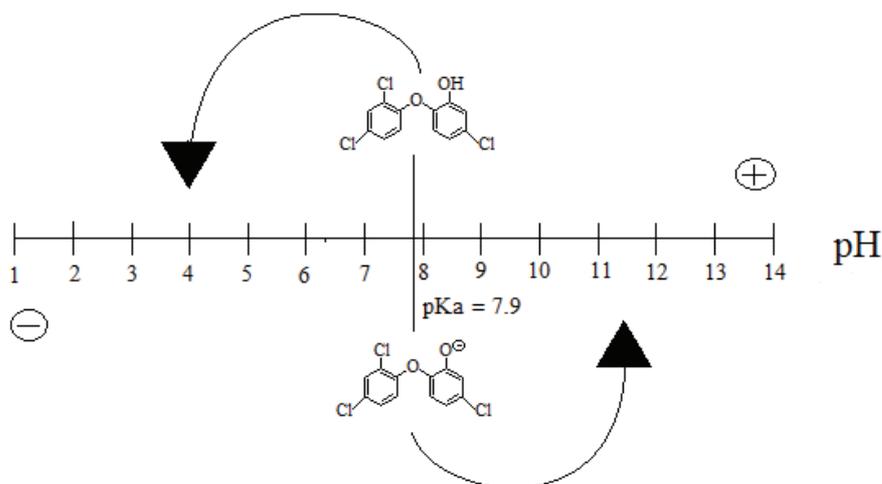


Figura 1.1 Zonas de predominio del TCS. A un pH inferior al pKa, el TCS sin ionizar prevalecerá, mientras que a un pH superior al pKa, la forma ionizada del TCS es la que predominará.

Sin embargo la fotólisis del TCS tiene un inconveniente, ya que puede producir dioxinas y fenoles como productos intermedarios, los cuales son compuestos ambientalmente críticos debido a su alta toxicidad y su potencial de bioacumulación²⁹.

Entre los compuestos intermediarios producidos por la fotólisis del TCS se encuentran los siguientes:

- Dibenzodiclora-p-dioxina (DCDD)
- Diclorofenol
- Dibenzo-p-dioxina
- Fenol
- Clorofenol

Una posible ruta de degradación (Fig. 1.2), es propuesta por un grupo de científicos pertenecientes a los países de Corea y Estados Unidos, quienes analizaron el efecto que podría tener la intensidad de la incidencia de radiación UV, en la eficiencia de la fotodegradación del TCS²⁹. Dependiendo del autor, varían los posibles mecanismos de fotodegradación. Sin embargo la mayoría coincide en la formación de compuestos tales como las dioxinas y los fenoles.

La fotodegradación se puede iniciar mediante tres rutas (reacciones 1, 5 y 10 en la Fig. 1.2). En la primera ruta, la degradación se basa en la abstracción de un átomo de hidrógeno, que resulta en la formación del anión de TCS. Además de esto, un ión cloruro del TCS, del que se retira un electrón, puede ser liberado.

Esto pone al TCS en un estado de deficiencia de electrones, después del cual el mismo puede ser reducido por un fotón produciendo un radical de TCS. El radical puede ser restaurado nuevamente a un anión, vía reducción por un H⁺ (reacción 2), la cual resulta en la formación del compuesto DCDD, dada la reacción 3, ambas de la Fig. 1.2.

Alternativamente cuando solo el ion cloruro es abstraído de la molécula de TCS, un catión de este compuesto puede ser producido (reacción 5). Dicho catión puede ser reducido por un fotón o un H⁺, dando por resultado un radical de TCS (reacción 6).

El DCDD puede producirse por la abstracción de un anión hidróxido y la adición de un solo átomo de oxígeno, el cual es producido por la reacción entre un fotón y una molécula de oxígeno O₂ (reacción 7). La reacción 7 hace que en la solución se presente un alto pH, dada la producción de aniones hidróxido. El DCDD producido a

partir de las dos rutas, es foto-transformado en dibenzo-*p*-dioxina por la abstracción de un ion cloruro.

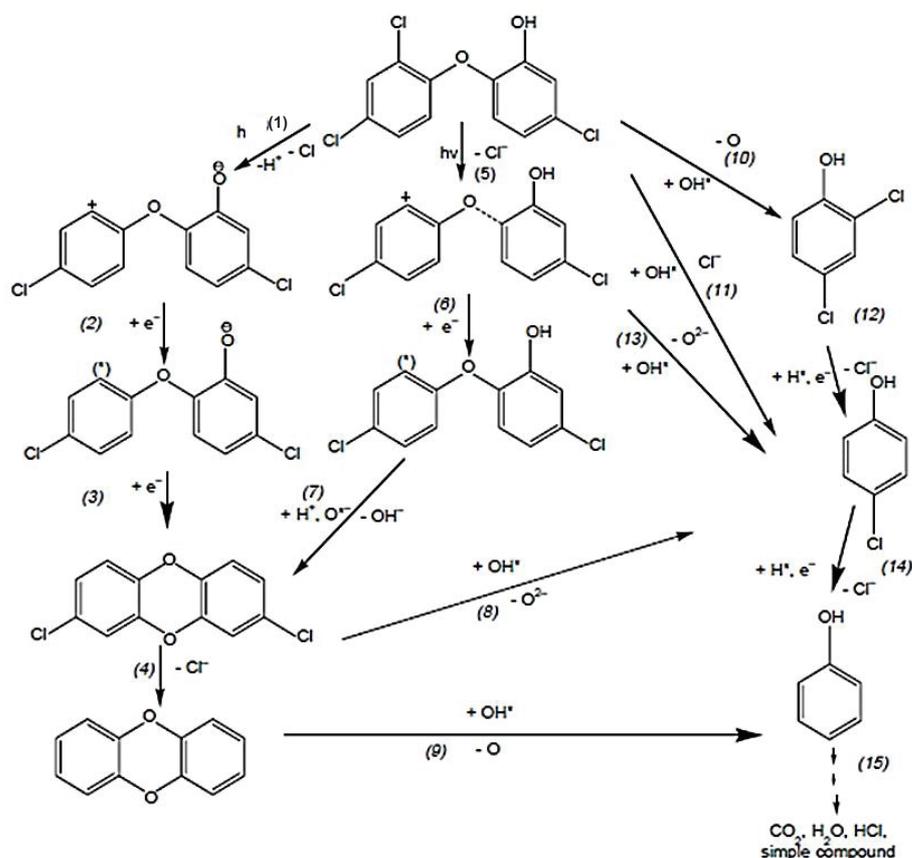


Figura 1.2 Mecanismo de fotólisis del triclosán.

En la tercera ruta, un radical OH^\bullet puede sustituir un átomo de oxígeno en el TCS, el cual puede producir diclorofenol y clorofenol (reacciones 10 y 11). El diclorofenol puede resultar en clorofenol por la sustitución de un H^+ por un Cl^- (reacción 12).

El clorofenol puede convertirse en fenol por la abstracción de un Cl^- (reacción 14). El ion del TCS reacciona con un radical OH^\bullet que también puede conducir a la producción de clorofenol (reacción 13).

Los compuestos DCDD y dibenzo-*p*-dioxina pueden ser disociadas en dos estructuras de benceno por la reacción con un radical OH^\bullet y oxígeno, lo cual

conduce a la generación de clorofenol y fenol (reacciones 8 y 9). El fenol puede ser aún más fotolisado a productos tales como CO₂ y HCl.

La cinética de fotólisis puede ser descrita bien como una reacción de *pseudo*-primer orden^{29, 30}. De acuerdo al citado estudio, las velocidades de fotodegradación se incrementaron a intensidades de radiación UV mayores y su efecto fue más evidente en la longitud de onda de 254 nm.

1.3.3 Presencia del triclosan en el medio ambiente

Seres humanos. Estudios recientes indican que el TCS puede ejercer efectos adversos en los humanos; se ha demostrado que está presente en fluidos tales como orina, sangre y leche materna³¹ en concentraciones que se relacionan con el uso de productos de cuidado personal que lo contienen³².

Generalmente, el TCS es absorbido través de la mucosa en la boca y el tracto intestinal cuando se administra algún producto para el cuidado dental, incluso existe evidencia de que el TCS es absorbido a través de la piel³³ por la aplicación de ciertas cremas.

Dado que la orina es considerada como la matriz más apropiada para biomonitorizar sustancias químicas tales como los disruptores endocrinos, los niveles de estos compuestos en la misma, han sido estudiados en Estados Unidos³⁴, Alemania, Australia³², Japón y Corea.

En Estados Unidos, se analizaron 2,517 muestras de orina de una porción representativa aleatoria de la población de este país, quienes tenían una edad igual o mayor a 6 años. En casi el 75% de las muestras, se encontraron concentraciones de TCS en el rango de 2.4 a 3.79 µg/L³⁴.

En la provincia de Guangzhou, China, se llevó a cabo un estudio de los niveles de tres disruptores endocrinos en orina, entre ellos el TCS, basado en muestras de orina de 287 niños y estudiantes de entre 3 y 24 años de edad; se encontró que la cantidad promedio de TCS en las muestras era de 3.77 µg/L³¹.

Este es el primer estudio en China que demuestra la exposición a disruptores endocrinos en niños menores de 6 años de edad, que puede ser útil para la evaluación de los riesgos a la salud en su población. Otro resultado es que las mujeres demostraron concentraciones de TCS más altas que los hombres posiblemente debido a los diferentes hábitos de higiene.

En Suecia, científicos demostraron que el TCS se encuentra tanto en plasma sanguíneo como en leche materna. Para ello 36 madres primerizas, en etapa de lactancia, fueron sometidas a un estudio, en el cual se les tomaron muestras de ambos fluidos. Se encontró que la concentración media de TCS era significativamente más alta en el grupo expuesto al TCS que el grupo controlado, el cual no tenía contacto alguno con dicho químico, lo que demuestra una vez más la influencia del uso de productos de cuidado personal en los niveles de TCS en el cuerpo humano³³.

Además concluyeron que los hijos de las madres que formaron parte de este estudio, están expuestos a una dosis considerablemente más baja de TCS vía leche materna comparada con la dosis presente en la propia madre. El contacto directo con productos que contienen TCS puede ser de mayor importancia que la leche materna en la exposición del infante a este químico³³.

En un estudio realizado por científicos polacos³⁵, se encontró que el TCS es capaz de perturbar la secreción de hormonas por parte de la placenta humana. Esto fue demostrado mediante un experimento *in vitro* llevado a cabo en células placentarias JEG-3 (obtenidas del coriocarcinoma humano, un tipo de cáncer que afecta a la placenta), las cuales son un modelo fiable en los estudios de la función placentaria debido a que poseen muchas de las características biológicas y bioquímicas de los sincitiotrofoblastos, células responsables de la producción de hormonas placentarias como la progesterona, esteroides entre otras, necesarias para el desarrollo normal del feto y buen mantenimiento del embarazo. Cualquier alteración en la síntesis y secreción de estas hormonas, podría resultar en un aborto o un parto prematuro. Los resultados obtenidos en este estudio son particularmente

interesantes, ya que el TCS afecta a las hormonas placentarias en dosis iguales a las que está expuesta la población en general.

Los posibles efectos negativos a largo plazo de la presencia del TCS en el cuerpo humano así como sus repercusiones en etapas tempranas del desarrollo de la vida, deben ser evaluados contra los beneficios de su uso. Los efectos ocasionados por una exposición crónica al TCS en humanos, siguen sin entenderse completamente.

Seres vivos. Pocos son los estudios que han evaluado la toxicidad del TCS en organismos acuáticos, aun cuando se ha reportado extensivamente su ocurrencia en zonas costeras y aguas oceánicas.

Ya que el TCS es un disruptor endocrino, éste puede incidir directamente en el buen funcionamiento del sistema endocrino de especies expuestas a este tipo de contaminantes antropogénicos, principalmente anfibios y peces, debido a que las descargas de aguas residuales o aguas sin tratamiento se encuentran muy cerca de su hábitat en la mayoría de los casos.

Así lo demuestra un estudio realizado en ranas toro que encontró que el TCS altera el proceso de la metamorfosis en su paso de renacuajo a rana, haciéndolo más lento y en ocasiones no exitoso³⁶.

Dado su factor de bioconcentración, se esperaría que dicho compuesto, se acumule en tejidos grasos de peces y anfibios³⁷. Al respecto, estudios confirman la presencia del TCS en especies acuáticas, en concentraciones que van de los 38 µg/kg de peso seco corporal en teleósteos (peces) del río Elba, en Europa, hasta los 600 µg/kg en la carpa común que habita el lago Mead en Nevada, USA³⁸.

En las costas de Sao Paulo Brasil, se llevó a cabo un estudio para evaluar los efectos sub-letales que un determinado rango de concentraciones de TCS puede tener en diferentes etapas de desarrollo del organismo *Perna Perna*, una especie de molusco bivalvo comúnmente conocido como mejillón, de gran importancia económica por su amplio uso en la industria gastronómica y de un impacto ambiental

considerable dado que es un organismo filtrador (se alimenta de fitoplancton y materia orgánica en suspensión), todo lo cual la hace una especie adecuada para estudios ecotoxicológicos³⁹.

Este estudio determina que ciertas concentraciones de TCS en el rango de mg/L, inhiben tanto la fertilización como el desarrollo normal de embrión a larva del *Perna P.*, lo que indica un impacto negativo en etapas tempranas de desarrollo de este organismo. Dada su posición en la cadena alimenticia, este resultado implica también afectaciones a niveles tróficos superiores en el medio acuático.

Estudios ecotoxicológicos han demostrado que el TCS, es tóxico para las comunidades de bacterias y algas^{18, 22, 38, 40} que conforman estructuras ecológicas, llamadas biopelículas en rocas y sedimentos⁴⁰; las biopelículas son indispensables para el desarrollo de los organismos acuáticos y debido a que son la base de la pirámide alimentaria, un efecto adverso en ellas puede desembocar en un efecto en cadena para todo el ecosistema acuático.

Los efectos negativos del TCS en las bacterias pueden ser atribuidos al modo de acción bactericida del TCS ya que destruye las enzimas involucradas en la biosíntesis de ácidos grasos necesarios para la formación de las paredes celulares de las bacterias y su reproducción⁴⁰. Los análisis muestran sus efectos en la fotosíntesis en altas concentraciones, mientras que concentraciones de 10 µg/L afecta la composición de la comunidad microbiana, la biomasa de algas, su arquitectura, así como la actividad de las biopelículas.

Se podría sugerir que tales efectos son poco probables de ocurrir en un medio acuático real, ya que las concentraciones de TCS en aguas superficiales se han reportado en el intervalo de pg/L y ng/L. Sin embargo no puede descartarse la posibilidad de su toxicidad crónica debido a su bioacumulación²².

Aguas superficiales. Prácticamente todas las aguas residuales producidas en la zona metropolitana de la Ciudad de México son mezcladas entre sí y con las aguas pluviales, y luego son enviadas directamente a la región de irrigación en el estado de

Hidalgo a través de tres canales de drenaje (Emisor Central, Interceptor Poniente y el Gran Canal). Científicos de la UNAM⁴¹ demostraron la presencia del TCS, al examinar muestras tomadas del efluente en el Emisor Central y en un manantial en Cerro Colorado, Hidalgo, ubicado dentro del distrito de irrigación de Tula.

En la India⁴², cerca de 75% de sus aguas residuales, todavía son descargadas en los canales de desagüe locales, sin ningún tratamiento. Ante esta situación, científicos realizaron un estudio para determinar la presencia de contaminantes emergentes, entre ellos el TCS, en los 3 principales ríos de esta región del mundo. Una de sus muestras demostró tener la mayor concentración de TCS que se haya reportado hasta ahora en el mundo, siendo de 5,160 ng/L, lo que indica un alto riesgo de impacto en las comunidades de algas con posibles efectos que se extienden a otros niveles tróficos del ecosistema acuático.

A continuación se presentan las concentraciones de TCS encontradas en aguas superficiales en diferentes partes del mundo (Tabla 1.5).

Tabla 1.5 Concentración de TCS en aguas superficiales.				
Descripción	Concentración (ng/L)	Tipo	Ubicación	Ref.
Emisor Central	2040	Rio	México	41
Cerro Colorado	1.3	Manantial		
Tamiraparani	142	Rio	India	42
Kaveri	40.7			
Vellar	8.95			
German Bight	0.001-6.87	Mar	Alemania	43
Pearl River system		Rio	China	44
Liuxi	11.9			
Zhujiang	16.2			
Shijing	238			
Fo Tan	37.6	Rio	China	45
Sha Tin	26			
Tai Po	16.2			
Victoria	99.3			
Queensland system	<3 - 75	Rio	Australia	46
Mississippi	8.8-34.9	Rio	USA	47
Aire Basin, Yorkshire	19-80	Rio	Reino Unido	48

Más preocupante aún es la presencia de TCS en agua embotellada para consumo humano y agua corriente, la cual se bebe y se usa en la vida diaria. Al

respecto un estudio llevado a cabo en la provincia de Guangzhou, China, demostró la presencia de TCS en todas las fuentes de agua potable analizadas. Para agua embotellada se encontró TCS en un rango de 0.6-9.7 ng/L mientras que la concentración de TCS en plantas purificadoras alcanza hasta los 14.5 ng/L⁴⁹.

De igual modo, otro estudio se llevó a cabo en plantas de tratamiento de agua para consumo humano en Estados Unidos; se determinó que la cantidad máxima de TCS en el agua que estas plantas utilizan como fuente de abastecimiento es de 6.4 ng/L mientras que en el agua que se encuentra lista para su consumo fue de 1.2 ng/L⁵⁰.

Aguas residuales. El TCS es un compuesto resistente a las varias etapas de degradación que presenta una planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) convencional, las cuales no están diseñadas para la remoción efectiva de este tipo de contaminantes orgánicos. Es así como los efluentes de estas plantas de tratamiento, pueden alterar potencialmente la calidad del agua de los ecosistemas, cuando alguno de estos compuestos químicos, llegan al medio ambiente acuático, como resultado de una eliminación incompleta durante los procesos de tratamiento de estas aguas.

Se ha determinado que las concentraciones de TCS en efluentes de PTAR están en el rango de 0.027 a 2.7 µg/L⁴⁰. A continuación se muestran las concentraciones de TCS encontradas tanto en el influente como en el efluente de PTAR en distintas partes del mundo, las cuales usan como tratamiento secundario, lodos activados principalmente (Tabla 1.6).

Tabla 1.6 Concentraciones de TCS (µg/L) medidas en el influente y el efluente de plantas de tratamiento de aguas residuales en el mundo, que usan como principal tecnología, lodos activados (LA)

Ubicación	Influente	Efluente	Tecnología	País	Ref.
PTAR (Athens, Mytilene, Chalkida, University, Hospital, Airport)	4.900	1.100	LA	Grecia	19
PTAR Columbus, Ohio	5.210	0.240			23
PTAR Loveland, Ohio	10.700	0.410			23
PTAR Pecan Creek, Texas	7.320	0.110	LA	USA	51
PTAR Metropolitan, MN	2.830	0.112			52
PTAR St. Johns University MN	0.453	0.013			52

Tabla 1.6 Concentraciones de TCS ($\mu\text{g/L}$) medidas en el influente y el efluente de plantas de tratamiento de aguas residuales en el mundo, que usan como principal tecnología, lodos activados (LA)

Ubicación	Influente	Efluente	Tecnología	País	Ref.
PTAR Torroella de Montgrí	0.488	0.071	LA	España	40
PTAR Sha Tin, Hong Kong	0.142	0.023	LA	China	45
PTAR Reino Unido	2.100	0.290	LA	Reino Unido	17
PTAR Crofton	21.900	1.100	LA	Reino Unido	48
PTAR Dortmund	1.200	0.051	LA	Alemania	53
PTAR A Adelaide	0.845	0.060	LA	Australia	46
PTAR B Perth	0.590	0.180	LA	Australia	46

1.4 Tratamiento de aguas residuales

El tratamiento de aguas residuales es una cuestión prioritaria a nivel mundial, ya que es importante disponer de agua de calidad y en cantidad suficiente, lo que permitirá una mejora del ambiente, la salud y la calidad de vida. México es un país de grandes contrastes y carencias respecto al agua. La distribución del recurso es muy variable regionalmente, de manera que en la región central y del altiplano, donde habitan $\frac{3}{4}$ de la población, se dispone del 25% del recurso hídrico ⁵⁴.

En consecuencia, el adecuado manejo y preservación del agua cobra un papel fundamental, dada su importancia en el bienestar social, el desarrollo económico y la preservación de la riqueza ecológica⁵⁵.

Debido a la insuficiente infraestructura, los altos costos, la falta de mantenimiento y de personal capacitado, alrededor de 36 % de las aguas residuales generadas en el país reciben tratamiento, lo cual crea la necesidad de desarrollar tecnologías para su depuración⁵⁶.

En México, el Gobierno Federal, a través de la CONAGUA, construye la planta de tratamiento de aguas residuales Atotonilco situada en el Valle del Mezquital en Hidalgo. Será la más grande de América Latina y una de las mayores en el mundo, con una capacidad de 35 mil litros por segundo.

Actualmente las aguas residuales generadas por la Zona Metropolitana del Valle de México se envían a Hidalgo y, sin ningún tratamiento, se utilizan para riego agrícola en más de 80 mil hectáreas de cultivos, principalmente de alfalfa y maíz.

Aunque la actividad agrícola representa la mayor fuente de ingresos para los agricultores de la región, también se ha convertido en un problema de salud pública⁵⁷.

La PTAR de Atotonilco constará de dos procesos de tratamiento, uno biológico y otro fisicoquímico, donde la diferencia para este último es que luego de la sedimentación, se añaden sustancias químicas en lugar de bacterias al agua, para acelerar el depósito del material orgánico en el fondo del tanque, para posteriormente eliminarlo en forma de lodo.

Las PTAR, en general siguen un proceso similar al que se describe a continuación:

Pre-tratamiento: Las aguas residuales son conducidas por la red de alcantarillado hasta la PTAR. El pre-tratamiento consta de varias etapas⁵⁸:

- Desbaste o cribado. Elimina los sólidos más gruesos, como troncos, piedras, plásticos, papeles, etc. comúnmente mediante la retención de sólidos en rejas.
- Desarenado: Tiene lugar en un compartimiento especial, donde las arenas se depositan en el fondo por acción de gravedad.
- Remoción de grasas y aceites: Concentra en la superficie del agua las partículas en suspensión de baja densidad, especialmente aceites y grasas.

Tratamiento primario: Su objetivo es la reducción del contenido de sólidos en suspensión del agua residual^{59, 60}. De igual manera consta de las siguientes etapas:

- Decantación. Las partículas de mayor densidad se depositan en el fondo de los decantadores primarios, por la acción de la gravedad.
- Coagulación y floculación. Para romper la suspensión de partículas sólidas muy pequeñas y provocar su aglomeración se realizan estos procesos de coagulación-floculación, los que permiten que los flóculos resultantes, de mayor tamaño y densidad que las partículas iniciales, sean extraídos del agua residual por decantación o por flotación⁵⁹.

- Neutralización. Un pH demasiado alto o bajo puede obstaculizar la acción depuradora de los microorganismos, ya que la actividad biológica óptima tiene lugar en un intervalo de pH de entre 5 y 8.5.

Tratamiento biológico o secundario: El agua pasa a un recinto donde será sometida a la acción de los microorganismos, que se alimentan de sustancias orgánicas que quedan en disolución en el agua residual⁵⁸. En este proceso los compuestos orgánicos complejos son convertidos en compuestos simples⁶⁰.

Tratamiento terciario: Finalizada la decantación secundaria, el agua residual se considera ya lo suficientemente libre de carga contaminante como para ser vertida a los cauces de los ríos. En ocasiones el agua pasa a una cámara de cloración donde se eliminan los microorganismos⁵⁹. El agua que entra en este último proceso no sirve para el consumo humano pero sí para riego⁵⁸.

Como ejemplos de tratamientos terciarios se puede mencionar:

- | | |
|--------------------------------|-------------------------------|
| - Adsorción en carbón activado | - Ósmosis inversa |
| - Intercambio iónico | - Procesos de Oxidación |
| - Electrodialisis | Avanzada (AOPs) ⁶⁰ |

1.4.1 Procesos de oxidación avanzada

La destrucción de contaminantes tóxicos y/o recalcitrantes⁶¹ debe realizarse con otras tecnologías no biológicas. En estos casos, es necesario adoptar un sistema reactivo mucho más efectivo que los procesos convencionales utilizados en el tratamiento de aguas residuales, ya que estos son inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por ley o por el uso posterior del efluente tratado⁶².

De este modo surge una clase especial de técnicas de oxidación definidas como procesos de oxidación avanzada (AOP's por sus siglas en inglés), que por lo general operan a condiciones de temperatura y presión ambiente. Los procesos de oxidación avanzada, a pesar de hacer uso de diferentes sistemas de reacción, se caracterizan por la producción de radicales OH•.

Los radicales OH• son especies extremadamente reactivas que atacan a la mayor parte de las moléculas orgánicas. Se caracterizan, además, por su poca selectividad de ataque, lo cual es un atributo útil para un oxidante usado en tratamiento de aguas residuales y para la solución de problemas de contaminación⁷. En la Tabla 1.7 se hace un comparativo del uso de los procesos de oxidación avanzada frente al empleo de tecnologías convencionales para el tratamiento de aguas.

Tabla 1.7 Ventajas de los procesos de oxidación avanzada sobre los procesos convencionales⁶²

TECNOLOGÍAS CONVENCIONALES	PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA
El contaminante pasa por un cambio de fase, es decir, solo un proceso físico.	No solo cambia de fase, sino que el contaminante es transformado por su naturaleza química
No se alcanza a oxidar completamente la materia orgánica	Generalmente se consigue la mineralización, es decir la degradación completa del contaminante
Generación de materia orgánica (lodos) que requieren un proceso adicional de descontaminación.	No genera residuo alguno que requiera un proceso adicional.
El consumo energético es mayor en estos procesos.	Consumen mucha menos energía que otros métodos, incluso es sustituida por fuentes renovables como la luz solar.
No son adecuados para el tratamiento de contaminantes recalcitrantes.	Permiten la transformación de contaminantes recalcitrantes en productos tratables por métodos biológicos.
El uso de desinfectantes como el cloro puede generar otros compuestos perjudiciales a la salud.	Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pre-tratamientos como la cloración del agua. Permite incluso la desinfección por inactivación de virus y bacterias sin necesidad de agregar químicos especiales para ello.

Los procesos de oxidación avanzada, se clasifican en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos, en función de la utilización o no de radiaciones luminosas en el proceso. En la Tabla 1.8 se indican algunos de los procesos más reportados en la literatura utilizados para el tratamiento de aguas.

Tabla 1.8 Tecnologías de oxidación avanzadas⁶³

Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
- Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)	- Fotólisis directa
- Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2)	- UV/ H_2O_2
- Procesos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) y relacionados	- UV/ O_3
- Oxidación electroquímica	- Foto-Fenton y relacionadas
- Cavitación ultrasónica	- Fotocatálisis heterogénea
- Oxidación en agua sub y supercrítica	

La mayoría de las AOP's, puede aplicarse a la remediación y detoxificación de aguas especiales, generalmente en pequeña y mediana escala. Los métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales. Las AOP's son especialmente útiles como pre-tratamiento antes de un tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de post-tratamiento para efectuar un pulido de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores⁶². En general, el uso de las AOP's, no pretende sustituir por completo al tratamiento convencional aplicado en las plantas de tratamiento de aguas residuales, sino que se debe entender como una tecnología complementaria con el objetivo de poder reutilizar el agua, cumplir las normas ambientales aplicables y contribuir al cuidado medioambiental.

1.4.1.1 Fotocatálisis Heterogénea

La fotocatálisis heterogénea aparece recientemente como un proceso de oxidación avanzada a mediados del siglo XX⁶⁴. El término fotocatálisis implica la combinación de fotoquímica con catálisis. Ambos, luz y catalizador, son necesarios para alcanzar o acelerar una reacción química.

Así la fotocatálisis puede ser definida como la "aceleración de una fotorreacción mediante la presencia de un catalizador"⁶⁵. Este proceso generalmente hace uso de un semiconductor (por ejemplo, óxidos de metales), como catalizador y del oxígeno como agente oxidante⁷.

Entre las características más importantes que hacen a la fotocatalisis heterogénea, aplicable al tratamiento de efluentes acuosos contaminados, están las siguientes⁶⁶:

- El proceso se lleva a cabo a condiciones de temperatura y presión ambientales.
- La oxidación de los contaminantes, en CO₂ y otras especies inorgánicas es completa.
- El oxígeno necesario para la reacción puede obtenerse directamente de la atmósfera.
- El catalizador es barato, inocuo y puede ser reutilizado.
- El catalizador puede ser soportado en diferentes tipos de matrices inertes.
- La energía para foto-activar al catalizador puede obtenerse del sol.

1.4.1.1.1 ¿Cómo funciona un fotocatalizador?

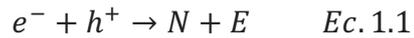
Los materiales semiconductores, son los catalizadores usados generalmente para llevar a cabo el proceso de la fotocatalisis. El espectro de energía de los electrones en este tipo de materiales, consiste en grupos de estados de energía llenos y estados de energía vacíos, llamados también bandas de valencia y bandas de conducción respectivamente.

En estas bandas de energía existe una zona en la que no es posible que permanezca un electrón por falta de estados de energía, a esta zona se le denomina *band gap*, banda prohibida o ancho de banda óptico ⁶⁷. Es así como la reacción química se activa por medio de fotones con contenido energético suficientemente alto para vencer la energía de *band gap*.

El sistema formado por un electrón excitado en la banda de conducción y el vacío que deja en la de valencia, se le denomina par electrón-hueco. La creación de dichos pares se efectúa cuando fotones de luz suficientemente energéticos (de energía igual o mayor que la *band gap*) inciden sobre el semiconductor en estado sólido, generando la excitación de un electrón que migra temporalmente a la banda de conducción⁶⁰.

Los pares electrón-hueco creados, tienen vidas medias de nanosegundos, en ese lapso de tiempo migran a la superficie y reaccionan. Los huecos de la banda de valencia son oxidantes poderosos, mientras que los electrones en la banda de valencia son buenos reductores⁶⁶. Debido a los huecos fotogenerados es como se producen especies oxidantes tales como los radicales hidroxilo (OH•) a partir de agua o de iones hidroxilo adsorbidos; dichos radicales atacan a los contaminantes orgánicos oxidables, dando lugar a la ruptura progresiva de estas moléculas hasta tener la producción de CO₂, H₂O y ácidos inorgánicos diluidos como productos finales⁶⁶.

La foto-eficiencia se ve reducida cuando los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie, se recombinan⁶⁸, lo cual corresponde a la conversión de la energía fotoeléctrica en calor (ecuación 1.1)⁶⁹.



Donde e⁻ y h⁺ representan al par electrón-hueco, N es el centro neutral del semiconductor y E es la energía liberada en forma de luz o de calor.

La oxidación por fotocatalisis se basa en la doble aptitud del fotocatalizador, para adsorber simultáneamente los reactivos y para absorber eficientemente a los fotones⁶⁹. Esto puede explicar cómo a la vez, en presencia de una fase fluida (gas o líquido), ocurre una adsorción espontánea y, dependiendo del potencial redox (o nivel de energía) de cada adsorbato, se lleva a cabo una transferencia de electrones hacia las moléculas aceptoras, mientras que los foto-huecos positivos son transferidos a las moléculas donadoras (de hecho la transferencia del hueco corresponde a la cesión de un electrón por parte del donador al sólido)⁶⁹.



Donde A es la molécula aceptora y D es la molécula donadora de electrones.

Cada ión formado, subsecuentemente, reacciona para formar intermediarios y productos finales. Como una consecuencia de las reacciones presentadas en las ecuaciones 1.2 a 1.4, la excitación fotónica del catalizador aparece como el paso inicial de la activación del sistema catalítico en conjunto.

De allí que un fotón útil debe considerarse como un reactivo y el flujo de fotones como una fase fluida especial, la “fase electromagnética”⁶⁹. La energía del fotón debe adecuarse a las propiedades de absorción del catalizador, no de los reactivos. La activación del proceso pasa por la excitación del sólido pero no por la de los reactivos: no hay proceso fotoquímico en la fase adsorbida sino un verdadero régimen fotocatalítico heterogéneo.

El proceso para la desintoxicación del agua mediante fotocátalisis heterogénea, consiste entonces, en hacer uso de la banda cercana a la ultravioleta (UV) del espectro solar (longitud de onda menor a 400 nm) para foto-excitar al catalizador (material semiconductor) en contacto con el agua y en presencia de oxígeno⁶⁶. Por ejemplo, la energía necesaria para excitar un electrón de la capa de valencia a la de conducción para un material semiconductor como el dióxido de titanio, es de 3.2 eV y puede ser proporcionada por fotones de longitudes de onda menores que 390 nm, es decir, por la radiación UV del sol ⁷⁰.

1.4.1.1.2 Dióxido de titanio (TiO₂) como fotocatalizador

Los criterios para seleccionar un buen fotocatalizador son ^(60, 67):

- ✓ Debe ser un material semiconductor, dado que el proceso requiere de una brecha energética que genere pares electrón-hueco.
- ✓ Su energía de banda prohibida, debe caer dentro del intervalo de luz visible a UV, necesariamente menor a 4.1 eV para poder aprovechar la luz solar como fuente de energía.
- ✓ Resistente mecánicamente a la compresión, abrasión y a la fotocorrosión
- ✓ Estable químicamente
- ✓ Baja toxicidad
- ✓ Elevada área activa
- ✓ De fácil regeneración
- ✓ Fácil de conseguir y de bajo costo

Muchos catalizadores se han probado hasta ahora, pero solo el dióxido de titanio, en sus formas cristalinas anatasa y rutilo combinadas, parece cumplir con todas las características antes mencionadas⁷.

El TiO₂ tiene aplicaciones industriales en pigmentos, cementos, plásticos, papel, cosméticos y productos textiles; es química y biológicamente inerte, insoluble, fotoestable, altamente estable en medios ácidos y básicos, no es tóxico, es abundante y económico. Por ello es el más utilizado en fotocatalisis y aunque únicamente utiliza del 3 al 4 % de la energía del espectro de radiación solar ha sido empleado exitosamente en la foto-degradación de muchos compuestos⁶⁰.

En particular el dióxido de titanio puede encontrarse en tres formas cristalinas distintas: rutilo, anatasa y broquita. Las fases rutilo y anatasa tienen propiedades fotocatalíticas cuando se encuentran en presencia de luz ultravioleta (longitud de onda 400 nm) En fase anatasa, el dióxido de titanio tiene una energía de *band gap* de 3.2 eV mientras que en fase rutilo es de 3 eV.

El proceso fotoquímico heterogéneo mediante TiO₂ se muestra en la Fig. 1.3, donde la luz de longitud de onda inferior a la correspondiente a la energía del *band gap* (387 nm para TiO₂) del catalizador, promueve el paso de un electrón desde la banda de valencia hasta la banda de conducción para generar, en presencia de agua, radicales hidroxilo (OH•)⁷¹.

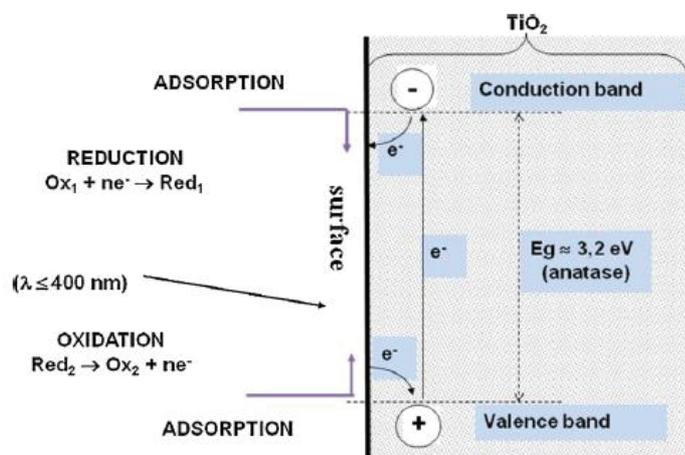
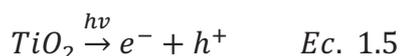


Figura 1.3 Diagrama energético de TiO₂ durante la foto-excitación, como función de la distancia desde la superficie hasta el seno del sólido⁶⁴

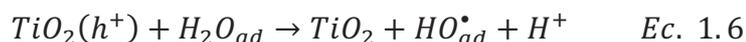
Tal como en la catálisis heterogénea clásica, el proceso global para la fotocatalisis heterogénea, puede descomponerse en 5 pasos independientes⁶⁴:

- 1) Transferencia de reactivos de la fase fluida a la superficie del catalizador
- 2) Adsorción de al menos uno de los reactivos en la superficie del catalizador
- 3) Reacción en la fase adsorbida
 - 3.1) Absorción de los fotones por el sólido (no es fotoquímica)
 - 3.2) Creación de pares electrón-hueco foto-inducidos
 - 3.3) Reacciones de transferencia de electrones (formación de radicales, neutralización de carga, reacciones de superficie)
- 4) Desorción de productos finales
- 5) Remoción del producto final en la fase fluida

El evento inicial en el proceso fotocatalítico es la absorción de la radiación con la formación de pares electrón-hueco.



El gran poder reductor de los electrones formados les permite reducir algunos metales y disolver oxígeno formando un ión radical superóxido $O_2^{\bullet-}$ mientras que los huecos restantes son capaces de oxidar especies adsorbidas como H_2O o HO^- a radicales reactivos hidroxilo HO^\bullet :



Estas reacciones son de gran importancia en el proceso de oxidación fotocatalítica debido a la alta concentración de H_2O y HO^- adsorbidos en la superficie de las partículas⁷. Algunos compuestos orgánicos adsorbidos pueden ser directamente oxidados por la transferencia de electrones:



Donde RX es un compuesto orgánico cualquiera que cede electrones al medio, por lo que es también un agente reductor; esto aumenta su estado de oxidación, por lo que se dice que está siendo oxidado.

Otra propiedad interesante del TiO_2 , es su “punto de carga cero (pZc)”, el cual se define como el pH al cual un sólido no tiene carga superficial neta. Bajo este pH predominarán las especies protonadas (superficie con carga positiva) y sobre este pH la carga superficial del óxido será negativa. Para el dióxido de titanio en particular, el pH_{pZc} resulta ser de 6.25⁷². Esto tendrá relevancia en la eficiencia de remoción del TCS por oxidación fotocatalítica de acuerdo al pH de la solución acuosa así como por el valor de pK_a del bactericida.

1.4.1.1.3 Mecanismo de reacción (cinética) de Langmuir-Hinshelwood (L-H)

En general, la fotocatalisis así como la catálisis heterogénea clásica, sigue un mecanismo del tipo L-H, que confirma el carácter heterogéneo del sistema⁶⁹. Esta propuesta implica las siguientes consideraciones⁷³:

- 1) Existen por lo menos 3 etapas básicas a través de las cuales se desarrolla el proceso de fotocatalisis; éstas son: adsorción de reactivos en la superficie del catalizador, reacción en la superficie del catalizador y finalmente la desorción de los productos.
- 2) La superficie del sólido (catalizador) es ideal, todos los sitios de adsorción son iguales.
- 3) El mecanismo de adsorción es el mismo para todas las moléculas adsorbidas de un reactivo o de un producto.
- 4) Se considera solamente la reacción entre especies adsorbidas en la superficie del catalizador.
- 5) Existe un mecanismo de etapas elementales, es decir, se puede aplicar el método de la etapa determinante o lenta.

En la fotocatalisis existen dos casos en los que su cinética obedece una expresión de velocidad de primer orden, esto es, que los datos obtenidos experimentalmente, al ser graficados (en y el logaritmo natural de la concentración de reactivo inicial entre la concentración de reactivo al tiempo t y en x el tiempo), arrojan una línea recta, es decir presentan una correlación lineal⁷⁴. Los dos casos son:

1) Cuando el proceso de difusión controla la reacción, es decir, las reacciones en la superficie y la consecuente desorción de productos ocurren tan rápido que la concentración en la superficie de moléculas adsorbidas es despreciable. Bajo estas condiciones se observa una cinética de primer orden.

2) El otro caso es cuando la reacción en la superficie controla, en el cual, la adsorción en la superficie se mantiene en equilibrio durante la reacción y entonces la velocidad global de la reacción es la misma que la de la reacción en la superficie, la cual es la reacción de los electrones fotoexcitados y los huecos positivos con el sustrato adsorbido en la superficie del catalizador. Bajo estas condiciones, la isoterma de adsorción obedece, en un rango de concentraciones muy bajas, una adsorción del tipo Langmuir, en la que la cantidad adsorbida es proporcional a la concentración del sustrato en el seno de la fase fluida ⁷⁴.

Aunque el término de “mecanismo de Langmuir-Hinshelwood” ha sido comúnmente empleado para la descripción del mecanismo de una reacción fotocatalítica, no existe una definición estricta de dicho mecanismo en las reacciones fotocatalíticas. Estudiosos del tema indican que el mecanismo de una reacción fotocatalítica se da a través de un mecanismo LH cuando una relación lineal recíproca es obtenida entre la velocidad de reacción y la concentración en la superficie del sustrato en la solución⁷⁴. La ecuación 1.9 reproduce los resultados experimentales de la velocidad de reacción r para una reacción fotocatalítica:

$$r = \frac{kKC}{KC + 1} \quad \text{Ec. 1.9}$$

Donde k es la constante real de reacción entre el sustrato adsorbido en la superficie con pares electrón-hueco, K es la constante de equilibrio de adsorción limitada por lo que fue adsorbido en la superficie y C es la concentración del sustrato en el seno de la fase líquida al equilibrio⁷⁴.

La ecuación 1.9 se deriva del supuesto en el que el sustrato es adsorbido por un fotocatalizador que obedece una isoterma de Langmuir y la adsorción se mantiene en equilibrio durante la reacción fotocatalítica, esto es que la velocidad de adsorción del sustrato es mucho más rápida que la de la reacción con electrones y

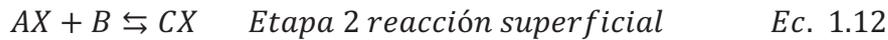
huecos. Tal situación es conocida por su condición de estar “limitada por la irradiancia”, esto es, la foto-absorción es la etapa limitante⁷⁴. Esto indica que la fotocatalisis heterogénea además de seguir un mecanismo del tipo Langmuir-Hinshelwood, también presenta una cinética de primer orden dado el caso 2 expuesto anteriormente.

La formulación de Langmuir-Hinshelwood también puede expresar la velocidad de reacción r en términos de la superficie cubierta del catalizador (θ) y emplea la isoterma de Langmuir (ecuación 1.28) para relacionar θ , con la concentración de los reactivos en la fase fluida⁷⁵.

En catálisis heterogénea, para una reacción bimolecular se tiene:



Para la reacción presentada en la ecuación 1.10 se puede proponer el siguiente mecanismo:



Donde X representa un sitio activo en la superficie del catalizador. Dada la etapa 1 de adsorción, la rapidez neta de adsorción queda como:

$$r_{neta} = r_{ads_A} - r_{des_A} \quad \text{Ec. 1.14}$$

$$r_{ads_A} = k_{ads} C_A \bar{C}_v \quad \text{Ec. 1.15}$$

$$r_{des_A} = k_{des} \bar{C}_A \quad \text{Ec. 1.16}$$

Donde C_A es la concentración de reactivo A en la fase fluida, \bar{C}_v es la concentración de sitios vacíos en la superficie del catalizador y \bar{C}_A es la concentración de A adsorbido en la superficie del catalizador. La ecuación 1.14 queda como:

$$r_{neta} = k_{ads} C_A \bar{C}_v - k_{des} \bar{C}_A \quad \text{Ec. 1.17}$$

Al equilibrio se tiene que $r_{neta} = 0$, por lo tanto $r_{ads_A} = r_{des_A}$ y entonces:

$$k_{ads} C_A \bar{C}_v = k_{des} \bar{C}_A \quad \text{Ec. 1.18}$$

Se entiende por \overline{C}_m , la concentración en la superficie que corresponde a la monocapa, es decir, la concentración total de sitios de adsorción:

$$\overline{C}_m = \overline{C}_v + \overline{C}_A \Rightarrow \overline{C}_v = \overline{C}_m - \overline{C}_A \quad \text{Ec. 1.19}$$

Sustituyendo la ecuación 1.19 en la 1.18 se tiene que:

$$k_{ads} C_A (\overline{C}_m - \overline{C}_A) = k_{des} \overline{C}_A \quad \text{Ec. 1.20}$$

$$\frac{k_{ads}}{k_{des}} C_A (\overline{C}_m - \overline{C}_A) = \overline{C}_A \quad \text{Ec. 1.21}$$

$$\frac{k_{ads}}{k_{des}} C_A (\overline{C}_m - \overline{C}_A) - \overline{C}_A = 0 \quad \text{Ec. 1.22}$$

Despejando para \overline{C}_A , se tiene:

$$\frac{k_{ads}}{k_{des}} C_A \overline{C}_m = \overline{C}_A + \frac{k_{ads}}{k_{des}} C_A \overline{C}_A \quad \text{Ec. 1.23}$$

$$\overline{C}_A = \frac{\frac{k_{ads}}{k_{des}} C_A \overline{C}_m}{1 + \frac{k_{ads}}{k_{des}} C_A} \quad \text{Ec. 1.24}$$

$$\frac{\overline{C}_A}{\overline{C}_m} = \frac{\frac{k_{ads}}{k_{des}} C_A}{1 + \frac{k_{ads}}{k_{des}} C_A} \quad \text{Ec. 1.25}$$

Las constantes de velocidad de adsorción y desorción se relacionan con la constante de equilibrio termodinámica K:

$$k_{des} = \frac{k_{ads}}{K} \Rightarrow K = \frac{k_{ads}}{k_{des}} \quad \text{Ec. 1.26}$$

Además la relación $\overline{C}_A/\overline{C}_m$ indica la fracción de superficie del catalizador cubierta con moléculas de A adsorbida y se representa como:

$$\theta_A = \frac{\overline{C}_A}{\overline{C}_m} \quad \text{Ec. 1.27}$$

Si sustituimos la ecuación 1.26 y 1.27 en la ecuación 1.25 se obtiene:

$$\theta_A = \frac{K_A C_A}{1 + K_A C_A} \quad \text{Ec. 1.28}$$

La ecuación 1.28 es la isoterma de Langmuir en términos de la concentración de reactivo A y de la fracción de espacios cubiertos por A. Dicha ecuación relaciona la concentración en la interfase del sólido (catalizador) con la concentración en el seno de la fase fluida, entonces para cualquier especie se tiene que:

$$\theta_i = \frac{K_i C_i}{1 + K_i C_i} \quad \text{Ec. 1.29}$$

Donde K_i es la constante de adsorción (en la fase oscura) y C_i representa la concentración en la fase líquida de reactivo.

Para la ecuación 1.10, la velocidad global de reacción r , varía de la siguiente forma, dado que la reacción es irreversible:

$$r = k\theta_A\theta_B \quad \text{Ec. 1.30}$$

Sustituyendo la ecuación 1.29 en la ecuación 1.30, la velocidad de reacción se convierte en:

$$r = k\theta_A\theta_B = \frac{kK_A C_A C_B}{(1 + K_A C_A)(1 + K_B C_B)} \quad \text{Ec. 1.31}$$

Donde k es la constante real de velocidad. Esta constante de velocidad de reacción k , en termo-catálisis depende exclusivamente de un único parámetro: temperatura: $k = f(T)$ de acuerdo a la ley de Arrhenius, entonces:

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \begin{array}{l} E_a = \text{energía de activación real} \\ R = \text{constante universal de gases} \end{array} \quad \text{Ec. 1.32}$$

Similarmente la constante de adsorción K_i solo varía con la temperatura T , de acuerdo con la ley de van't Hoff:

$$K_i = (K_i)_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_i}{RT}\right) \quad \text{Ec. 1.33}$$

Donde ΔH_i es la entalpía de adsorción del reactante i .

En contraste, la constante de velocidad real en fotocátalisis, solo depende de la cantidad de radiación UV recibida. De hecho, la termo-activación del catalizador es reemplazada por la foto-activación del mismo o en otras palabras, los fonones (resultado de la excitación colectiva de los átomos en materia sólida) pueden ser reemplazados por fotones (que son un paquete de energía).

Generalmente, uno de los dos reactivos (en este caso B), es mantenido constante o considerado en exceso; por lo tanto: $\theta_B = 1$ ó $\theta_B = constante$. Entonces θ_B es igual a uno, en una fase líquida de un reactivo puro; θ_B es constante pero menor a uno, para el oxígeno presente en reacciones de oxidación ya sea en un medio expuesto al aire, o en una fase líquida por medio de la ley de Henry para una disolución. Por lo tanto se tiene que la rapidez de reacción es:

$$r = k\theta_A\theta_B = k'\theta_A \frac{k'K_A C_A}{(1 + K_A C_A)} \quad Ec. 1.34$$

Donde $k' = k\theta_B$, la cual es una constante de velocidad pseudo-real.

Existen dos casos límite:

- i) $C = C_{max} \Rightarrow \theta_A = 1$, y entonces $r = k'$
- ii) $C \ll C_{max} \Rightarrow \theta_A = \frac{K_A C_A}{1 + K_A C_A} \approx K_A C_A$ y de allí $r \approx k'$

Se tiene que: $k'K_A C_A = k_{app} C_A$ donde k_{app} es una constante de velocidad aparente de primer orden. La energía de activación aparente puede ser deducida de la pendiente obtenida de la forma lineal de la ecuación de Arrhenius:

$$\ln k_{app} = -\frac{E_{app}}{R} * \frac{1}{T} + constante \quad Ec. 1.35$$

$$\frac{\partial \ln k_{app}}{\partial \frac{1}{T}} = -\frac{E_{app}}{R} + constante \quad Ec. 1.36$$

$$pendiente = -\frac{E_{app}}{R} \Rightarrow E_{app} = E_a + \Delta H_A \quad Ec. 1.37$$

Es así que la constante real de velocidad en fotocatalisis es independiente de la temperatura pero solo depende de la intensidad de la luz⁶⁴ (o flujo de radiación), en contraste con la constante de velocidad aparente de primer orden que depende de la temperatura porque incluye una constante de adsorción K , la cual es dependiente de la temperatura. Esta es la razón por la que la temperatura tiene una pequeña pero real influencia en la fotoactividad⁶⁴.

1.4.1.1.4 Parámetros físicos que gobiernan la cinética de la fotocatalisis heterogénea

La velocidad y eficiencia de una reacción fotocatalítica depende de un número de factores que gobiernan su cinética, tales como la concentración inicial de reactivo, radiación solar UV, masa de catalizador, temperatura, entre otros. A continuación se describen algunos de ellos.

Masa de catalizador. Cualquiera que sea el tipo de flujo o el modelo de fotorreactor, se ha encontrado que las velocidades iniciales de reacción son directamente proporcionales a la masa m del catalizador⁶⁹. Esto indica un régimen verdadero de catálisis heterogénea.

Sin embargo por encima de un cierto valor de la concentración de catalizador (m), la velocidad de reacción decrece y posteriormente se nivela y se independiza de m (Fig. 1.4). Estos límites corresponden a la máxima cantidad de TiO_2 en la que todas las partículas, es decir, toda la superficie expuesta, están completamente iluminadas y se llevó a cabo una absorción total de los fotones. Existe un valor de m llamado m_{opt} , en el cual culmina la inflexión, que puede considerarse el óptimo por ofrecer la mayor tasa de oxidación con respecto a incrementos en m .

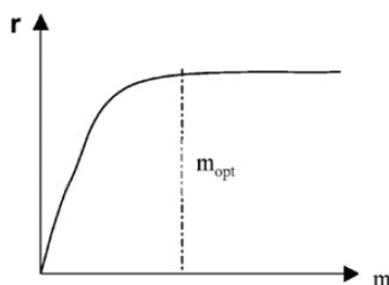


Figura 1.4. Variación de la velocidad de reacción respecto a la masa del catalizador (m_{opt} representa la cantidad de catalizador óptima) ⁶⁴

Longitud de onda. La variación de la velocidad de reacción como función de la longitud de onda (λ) sigue el espectro de absorción del catalizador, con un umbral correspondiente a la energía del *band gap* (Fig. 1.5). Para TiO_2 , se tiene una energía para *band gap* = 3.2 eV, lo cual requiere $\lambda \leq 400$ nm, es decir, longitud de onda

cercana a la UV. Es importante verificar que los reactivos no absorban la longitud de onda que absorbe el catalizador, para conservar la exclusiva foto activación del catalizador para un régimen verdadero de catálisis heterogénea⁶⁹.

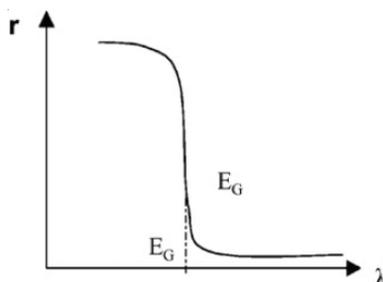


Figura 1.5 Variación de la velocidad de reacción respecto a la longitud de onda (E_G es la energía de *band gap*)⁶⁴

En el caso de que reactivos (contaminantes orgánicos para la oxidación fotocatalítica) absorban en el intervalo de activación del catalizador, podrán suceder simultáneamente procesos como la fotólisis y la oxidación fotocatalítica, con el hecho de que se reduce la cantidad de fotones disponibles por el catalizador y la eficiencia del proceso de oxidación fotocatalítica se verá afectada⁷⁶.

Concentración inicial. Como ya se demostró, la fotocatalisis heterogénea sigue un mecanismo de tipo Langmuir-Hinshelwood con una velocidad de reacción que varía proporcionalmente con la superficie cubierta θ como sigue (Fig. 1.6):

$$r = k\theta = k \frac{KC}{1 + KC} \quad \text{Ec. 1.38}$$

Donde k es la constante cinética y K es la constante de adsorción y C es la concentración del contaminante, todas expresadas en unidades congruentes.

Para soluciones diluidas ($C < 10^{-3}$ M), KC es mucho menor que 1, y la reacción entonces es de un aparente primer orden, mientras que a concentraciones $C > 5 \times 10^{-3}$ M, $KC \gg 1$ y la velocidad de reacción es máxima y de orden cero.

Cuando C es suficientemente baja, es posible simplificar la ecuación 1.38 a la forma siguiente:

$$r = \frac{kKC}{1 + KC} \approx kKC \approx k_{app}C \quad \text{Ec. 1.39}$$

Entonces, considerando la ecuación 1.39, la cinética de oxidación fotocatalítica de un contaminante puede considerarse de pseudo-orden 1 ⁷⁷.

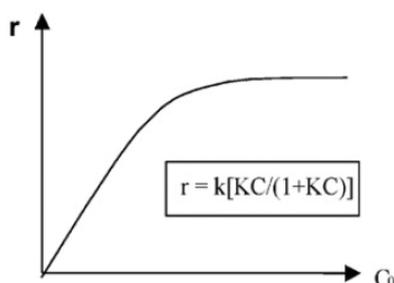


Figura 1.6 Variación de la velocidad de reacción con la concentración inicial (C_0)⁶⁴

Temperatura. Debido a que la activación del catalizador es fotónica y no térmica, no es necesario calentar los sistemas fotocatalíticos, ya que pueden funcionar a temperatura ambiente⁶⁹. La verdadera energía de activación E_t , relativa a la constante de velocidad k , es nula, mientras que la energía de activación aparente E_{app} (relativa a la constante de velocidad aparente de primer orden que involucra a la constante de adsorción dependiente de la temperatura) es a menudo muy pequeña en el rango de temperaturas medias de 20 a 80 °C ⁷⁸ (Fig. 1.7).

Si bien la temperatura podría verse como un factor secundario, se debe recordar que existen dos procesos principales y diferentes en la fotocatalisis heterogénea; estos son la reacción fotocatalítica que se ve favorecida al incrementarse la temperatura de acuerdo a la ley de Arrhenius y de la que se desprende la E_t , y el fenómeno de adsorción que se ve desfavorecido con el incremento de la temperatura y de la que se desprende la E_{app} .

Entonces a temperaturas muy bajas (- 40 a 0 °C), la actividad del catalizador disminuye porque la energía de activación aparente E_{app} se vuelve positiva y tiende al calor de adsorción de un producto final que se ha convertido en inhibidor. En contraste, a temperaturas altas (mayores a 80°C), para diversos tipos de reacciones fotocatalíticas, la actividad disminuye y la energía de activación aparente E_{app} se vuelve negativa. La adsorción exotérmica del reactivo A se ve desfavorecida y tiende

a limitar la reacción. Como consecuencia, la temperatura óptima generalmente está comprendida entre los 20 y 80° C.

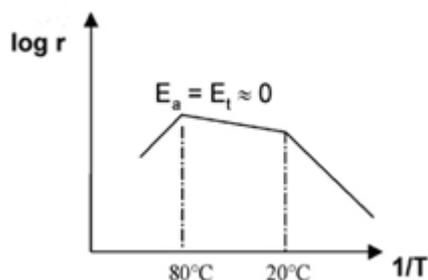


Figura 1.7. Variación de la velocidad de reacción con la temperatura, donde E_l es la energía de activación real y E_a es la energía de activación aparente⁶⁴

Flujo de radiación. La velocidad de reacción r , es proporcional al flujo de radiación Φ (Fig. 1.8). Esto confirma la naturaleza foto inducida de la activación del proceso catalítico, con la participación de cargas eléctricas foto-inducidas (electrones y huecos) en el mecanismo de reacción⁷⁸.

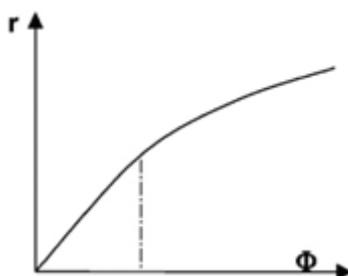


Figura 1.8 Variación de la velocidad de reacción con el flujo de radiación incidente⁶⁴

1.4.1.1.5 Inmovilización del catalizador

El óxido de titanio nanométrico con predominio de la fase anatasa, es el material más comúnmente usado en fotocatalisis⁷⁹⁻⁸². Con el fin de maximizar la actividad fotocatalítica, las partículas de TiO_2 deben ser lo suficientemente pequeñas como para ofrecer un alto número de sitios activos por unidad de masa. Por ello en la mayoría de los casos, la opción adecuada ha sido el uso de polvos ultra-finos (entre micro y nanoscópicos) los cuales tienen una gran área superficial⁸³.

Sin embargo, la efectividad de sus aplicaciones es obstaculizada por dos serias desventajas: en primer lugar, las partículas pequeñas suspendidas en el medio a descontaminar, tienden a aglomerarse en partículas de mayor tamaño, lo que puede afectar negativamente el desempeño del catalizador, por la disminución del área superficial disponible definida por el tamaño de las partículas⁶⁷.

En segundo lugar, su uso requiere la incorporación de una etapa de separación, como lo es la filtración, que es un paso costoso y difícil dado que debe retirar del efluente las nanopartículas del catalizador y, con ello, reciclar y/o recuperar la mayor cantidad posible de catalizador en el proceso de descontaminación de aguas⁸⁴.

Una alternativa al fotocatalizador suspendido es usarlo en forma de depósitos de película delgada sobre un sustrato fijo⁶⁷. Las ventajas de trabajar con el catalizador inmovilizado en vez de en suspensión son, que se evita la separación posterior al tratamiento y su recuperación en unas condiciones óptimas que permitan su reutilización posterior⁸⁵.

Así también, surgen problemas adicionales como por ejemplo la reducción del área superficial expuesta a la solución en el caso del catalizador inmovilizado en comparación con las suspensiones. Por otro lado, problemas de adherencia y de envenenamiento del fotocatalizador son también comunes. Adicionalmente, se debe realizar una adecuada selección del sustrato para que su interacción con el fotocatalizador sea, sino benéfica, por lo menos inocua⁶⁷.

Se ha llegado a la conclusión de que la eficiencia fotocatalítica del TiO_2 inmovilizado no puede compararse con la obtenida mediante el TiO_2 en suspensión, la cual es mucho más alta⁸⁴. Sin embargo lo que se busca con éste método, es prescindir del proceso de nanofiltración y posterior recuperación del catalizador, evitando así una etapa extra.

En el caso de usar catalizadores soportados, existen múltiples propuestas sobre el tipo de soporte inerte a utilizar. Se ha usado para ello tanto vidrio como diferentes materiales cerámicos, polímeros e incluso algunos metales⁸⁵. Se propone entonces

que, para mantener la actividad fotocatalítica, las nanopartículas de titanía deben ser depositadas en soportes de alta área superficial, tales como una estructura porosa⁸⁰.

1.4.1.1.5.1 Roca volcánica *tezontle* como soporte para TiO_2

En años recientes la aplicación de TiO_2 a una amplia variedad de sustratos, tales como textiles, plásticos y vidrios se ha reportado, debido en parte a sus propiedades de auto-limpieza.

Su aplicación en varios tipos de rocas ha sido mucho más limitada. Sin embargo, se han reportado casos en los que la aplicación de dióxido de titanio por el “método sol-gel” a estos materiales típicamente usados en la construcción, confiere propiedades deseables tales como la resistencia mecánica (que no se disgrega) y las ya mencionadas de auto-limpieza (Fig. 1.9)⁸⁶.

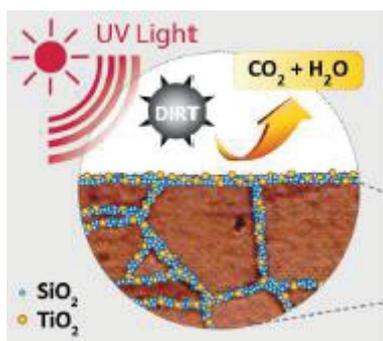


Figura 1.9 Propiedades de auto-limpieza conferidas por el TiO_2 a rocas⁸⁶

Con lo anterior, se puede observar que el usar dióxido de titanio soportado en materiales como rocas, no es una idea improvisada, y que además ha demostrado su eficiencia y utilidad para diversas aplicaciones. Al respecto, se ha demostrado también, que soportes porosos tales como la piedra pómez, pueden ser impregnados con TiO_2 y usarse como fotocatalizadores inmovilizados⁸⁴. Para éste trabajo de investigación, se decidió usar como material de soporte para el TiO_2 al *tezontle*. Su nombre proviene del náhuatl *tetzontli*, de *tetl*, piedra y *tzontli*, cabellera.

El *tezontle* es una roca volcánica constituida principalmente por dióxido de hierro. Su color es usualmente rojo, anaranjado y negro, pudiendo encontrarse también algunas variedades en amarillo. Ya que es un material que acumula calor se

le utiliza para la construcción de hornos para pan y otros alimentos que requieren de temperaturas altas acumuladas. También es muy utilizado en la jardinería debido a su mínima capacidad de retención de agua, lo que permite a las plantas conservar su humedad y permite tener un acabado ornamental⁸⁷.

El *tezontle* también tiene aplicaciones en el área medioambiental en materia de tratamiento de aguas. Entre éstas se encuentra el usarlo como medio de soporte para la inmovilización de conjuntos de microorganismos específicos que permiten el tratamiento biológico de aguas mediante reacciones catalizadas por enzimas producidas por los mismos, técnica que resulto ser mucho más eficiente, segura, económica y viable que el usar bacterias en suspensión o libres⁸⁸. Un estudio realizado en México, demostró que al utilizar un reactor de lecho empacado con un consorcio inmovilizado de bacterias es posible alcanzar más de un 70% de remoción de una mezcla de plaguicidas organofosforados (MP y TCV), los cuáles son ampliamente utilizados en la agricultura y actividades ganaderas de México⁸⁹.

Otra tecnología para el tratamiento de aguas en la que el *tezontle* ha tenido un papel importante es en la de los humedales artificiales. Estos son sistemas de tratamiento de aguas residuales que imitan la actividad depuradora realizada por los humedales naturales. A grandes rasgos, se construye haciendo una excavación de forma rectangular que es impermeabilizada y después rellenada con uno o varios materiales de empaque como grava, arena o *tezontle* que funcionan como filtro para el agua y como soporte para las plantas que son sembradas en él. El material de empaque también funciona como soporte para la gran cantidad y diversidad de microorganismos que se desarrolla sobre él y sobre las raíces de las plantas y que contribuyen a la depuración del agua degradando la materia orgánica⁹⁰.

El usar *tezontle* como material de empaque permite una velocidad de crecimiento de biopelículas mayor que en otro tipo de materiales debido a su superficie rugosa que mejora la capacidad de retención de microorganismos y genera biopelículas más estables, además de que al ser un material resistente, permite una mejor fijación de las raíces de las plantas acuáticas empleadas en esta tecnología⁹¹.

El *tezontle* es una roca ígnea, reportada como escoria piroclástica. El ser piroclástica indica que es una roca compuesta por fragmentos compactados de materiales volcánicos. La combinación de gases volcánicos y exposición al calor y aire puede ocasionar que algunos tipos de rocas piroclásticas tomen una apariencia “bubrbujeada”⁹². Debido a este aspecto esponjoso e irregular, causado por las burbujas de gases que contenía en el momento de su solidificación, es que se le denomina escoria⁹³. El *tezontle* entonces, se forma por la solidificación del magma máfico (nombre que adquiere por su alto contenido en magnesio y hierro) expulsado por las erupciones volcánicas.

Entre las características físicas más importantes del *tezontle* rojo se encuentran las siguientes: densidad real: 2.37-2.83 g/cm³, densidad aparente: 0.87-1.33 g/cm³, porosidad total: 52.83-64.2%, capacidad de retención de agua: 5-25% y área superficial 5.5-9.66 m²/g⁹⁴.

Un estudio determinó la composición química de materiales geológicos que emiten polvos causantes en parte, de la contaminación del aire en la Ciudad de México. De entre estos materiales, el *tezontle* resulto tener la siguiente composición química en porcentaje masa: Mg 1.7, Al 4.4, Si 17.1, K 0.99, Ca 6.2, Fe 5.9 y Cu 0.010⁹⁵. Sus principales componentes minerales son anortita, cristobalita, dióxido, forsterita, cuarzo y hematita⁹⁶.

El *tezontle* es una piedra neutra con un pH de 6.88-7.35⁸⁸, por lo que se le considera un material inerte. Por otro lado se ha determinado que su pZc se encuentra a un pH de 10.8⁹⁶. Muchos minerales naturales exhiben propiedades de intercambio iónico que se derivan de la dependencia que tiene la carga de su superficie con el pH. En ambientes básicos, cuando la superficie está cargada negativamente (pH>pZc), son intercambiadores de cationes, mientras que en ambientes ácidos, cuando la superficie está cargada positivamente (pH<pZc), son intercambiadores de aniones. Por ello es importante definir el pZc para un material como el *tezontle*.

Está por demás mencionar que el *tezontle* es un material de bajo costo y es abundante en México por lo que es fácil conseguirlo, además de que su manipulación es sencilla y no presenta riesgos para la salud en su manejo.

1.4.1.1.5.2 Método sol-gel para soportar SiO₂ y TiO₂ en *tezontle*

El método sol-gel es uno de los métodos más utilizados en el desarrollo de películas de TiO₂ con fines fotocatalíticos, debido a que no se necesitan equipos caros o procesos difíciles⁶⁰.

En general, el proceso “sol-gel” implica la transición de un sistema en estado líquido “sol” (suspensión coloidal de partículas sólidas con tamaño nanométrico), a una fase sólida denominada “gel” (sólido constituido por al menos dos fases, con la fase líquida atrapada e inmovilizada por la fase sólida).

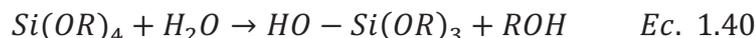
Los precursores usados en la preparación del “sol” son sales metálicas inorgánicas y, más frecuentemente, compuestos metal-orgánicos (alcóxidos). En un proceso típico sol-gel, el precursor experimenta una serie de reacciones de hidrólisis y policondensación para formar una suspensión coloidal o “sol”, normalmente se utiliza un ácido o una base como catalizadores. En el sistema se forman cadenas de partículas sólidas pequeñas inmersas en el líquido (solvente orgánico acuoso).

El “sol” es estabilizado por la repulsión estérica, el efecto de la doble capa o la combinación de las anteriores. La transformación del sol a gel, permite obtener materiales cerámicos con diversas formas y la obtención de películas finas sobre un sustrato. Cuando el “sol” es aplicado sobre un material como el *tezontle*, se forma un “gel húmedo” que con un secado y un tratamiento térmico posterior se convierte en un polvo cerámico⁹⁷.

Así se puede decir, que el proceso sol-gel consta de los siguientes pasos:

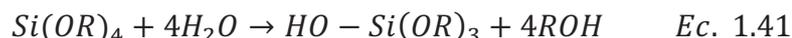
- a. Solución química. La formación de un gel se realiza por medio de dos procesos: hidrólisis y condensación⁶⁰.

La reacción es llamada hidrólisis, a causa de que el ion hidroxilo (OH•) se adjunta al átomo metálico como en la siguiente reacción para el SiO₂:



Donde R representa un protón u otro ligando (si R es un alquil entonces •OR es un grupo alcóxido) y ROH es un alcohol; el signo de (–) indica el enlace químico.

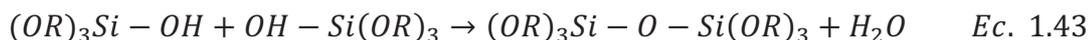
Dependiendo de la cantidad de agua y del catalizador presente, la hidrólisis puede ser completada (es decir todos los grupos OR son reemplazados por OH):



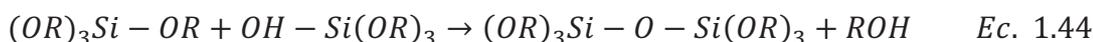
O parcialmente hidrolizado:



Dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden ser ligadas juntas en una reacción de condensación:



O para una molécula parcialmente hidrolizada y una sin hidrolizar:



En los últimos términos, (H₂O y ROH) se nota el proceso de condensación. Así estas reacciones pueden seguir hasta la polimerización. Debido a que el silicio (en este caso) es tetravalente, la cadena polimérica puede llegar a generar un proceso de ramificación.

Si una molécula alcanza dimensiones macroscópicas, se extiende hacia afuera de la solución, es decir, partículas sólidas rodean a un líquido, a esta sustancia le llamamos gel. Así un gel es un esqueleto sólido encerrado en una fase líquida continua⁶⁰.

b. Envejecimiento. Es el tiempo entre la formación de un gel y la remoción del solvente, aunque con frecuencia es omitido en el proceso dado que solo tiene un aspecto cualitativo.

c. Secado

d. Sinterizado

Después de remover el líquido del poro, es necesario un tratamiento térmico para convertir el gel en su forma catalíticamente útil⁹⁸.

La característica más importante de los materiales catalíticos elaborados por este método es el control fácil de las condiciones de proceso, que genera las siguientes ventajas⁹⁸:

- Habilidad para mantener alta pureza en las muestras
- La habilidad para cambiar características físicas como la distribución del tamaño y el volumen de poro
- La posibilidad de preparar muestras a bajas temperaturas
- La capacidad de producir muestras con diferentes formas físicas

En el proceso sol-gel, también se presentan ciertas desventajas, por ejemplo, a pesar de que su proceso puede ser a bajas temperaturas, el costo es alto ya que los precursores son caros, además de una limitada escala de producción y de que el consumo energético para el sinterizado es importante. El tiempo de obtención es largo y particularmente requiere de cuidado y control del secado⁹⁹.

1.4.1.1.5.3 Importancia de la presencia de SiO₂ en el material de soporte para fotocatalisis

Se debe enfatizar que la actividad fotocatalítica de las películas delgadas de TiO₂ puede verse significativamente afectada por la presencia de iones alcalinos que se difunden desde los vidrios (material normalmente utilizado como soporte), cuando son expuestos a elevadas temperaturas.

El *tezontle* no es ajeno a este problema ya que dentro de su composición química se han encontrado elementos tales como Ca, Na, Fe y Mg entre otros¹⁰⁰. Estos pueden migrar a la superficie durante el tratamiento térmico y afectar las propiedades fotocatalíticas del TiO₂.

La difusión de iones sodio, en las capas de TiO₂ puede resultar en los siguientes efectos:

- 1) La formación de cristales únicos tales como Na_2OTiO_2 o NaTiO_3
- 2) Desorden de la cristalinidad de TiO_2
- 3) Actúa como centro de recombinación para electrones y huecos

Existen varias estrategias para evitar la penetración de iones alcalinos en la fase activa del dióxido de titanio. Una de ellas es la formación de una capa delgada de intercambio de protones; otra, la más usada, es la introducción de una superficie barrera de SiO_2 , entre el sustrato y la película de TiO_2 ¹⁰¹.

Además de la migración de iones alcalinos, se han encontrado otros problemas, tales como que el TiO_2 es fácilmente removido de la superficie de la piedra⁸⁶ cuando se aplica por el método sol-gel. Es así como una capa de SiO_2 previamente aplicada al material ayuda a tener una mejor adherencia entre el TiO_2 y el sustrato⁹⁸, además del impedimento de la migración de iones alcalinos.

1.4.1.1.6 Reactor solar fotocatalítico tipo CPC

Existe una serie de factores a considerar en el momento de diseñar un reactor fotocatalítico. En este tipo de reactores además de tener que conseguir un buen contacto entre los reactivos y el catalizador, es igualmente necesario lograr una exposición eficiente del catalizador a la luz útil para el proceso (distribución óptima de luz dentro del reactor). Por ello es evidente que la aplicación práctica de todo proceso fotocatalítico va a requerir el diseño de un foto-reactor que sea eficiente.

Los captadores de parábola compuesta (*Compound Parabolic Collector, CPC*) constituyen una buena opción para aplicaciones de fotocatálisis solar. Estos son captadores estáticos con una superficie reflejante que sigue una involuta alrededor de un reactor colector. En este caso, el colector es el reactor cilíndrico, aunque los colectores pueden ser planos horizontales y/o verticales, irregulares o de tipo triangular. El perfil de un reactor fotocatalítico basado en un colector CPC se presenta en la Fig. 1.10.

Los colectores CPC para aplicaciones fotoquímicas están generalmente fabricados con reflectores de aluminio y la estructura suele estar constituida por un

simple marco que, a su vez, sirve de soporte para interconectar los tubos, los cuales son normalmente de vidrio y que constituyen el foto-reactor⁸⁵.

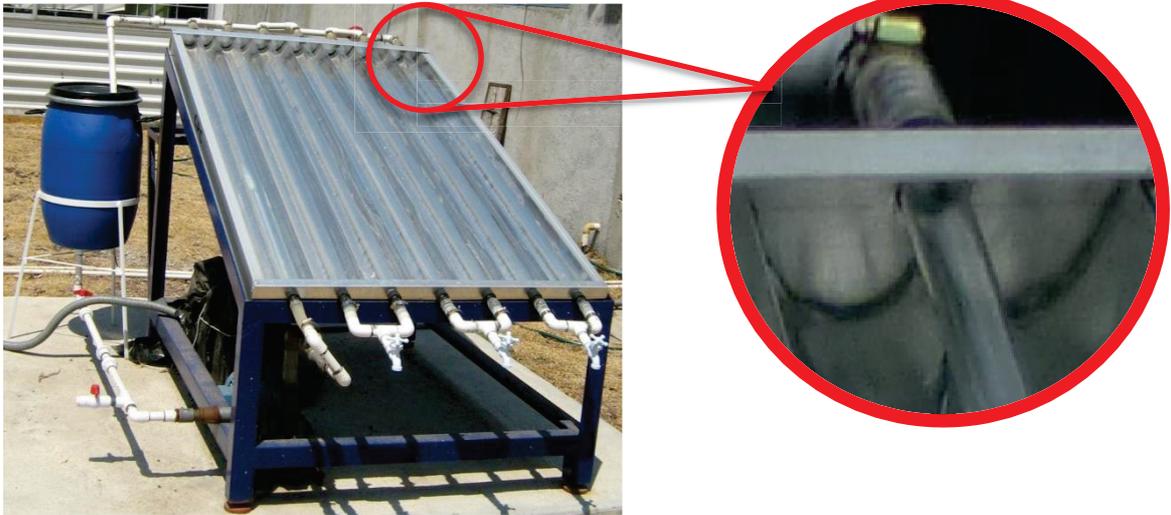


Figura 1.10 Reactor fotocatalítico tipo CPC, montado en la planta solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM para llevar a cabo el presente estudio. Acercamiento: geometría de la superficie reflejante.

Suelen ser diseñados con un factor de concentración de 1 sol, (relación de concentración geométrica igual a 1), con lo que prácticamente la totalidad de la radiación UV que llega al área de apertura del colector CPC (tanto directa como difusa), es reflejada hacia el reactor fotocatalítico¹⁰², y es distribuida alrededor de la parte trasera del tubo fotorreactor y como resultado la mayoría de la circunferencia del tubo fotorreactor es iluminada⁶⁵ (Fig. 1.11).

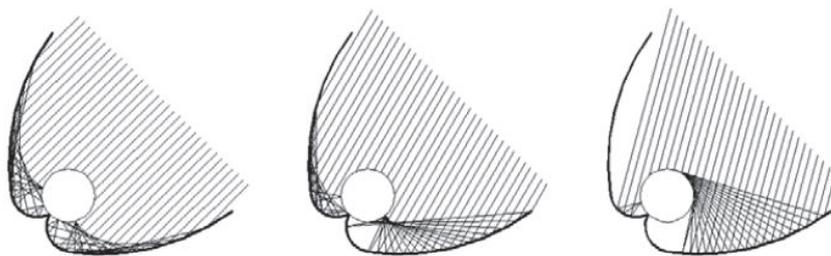


Figura 1.11 Reflexión sobre un reactor CPC: toda la luz solar que llega a la apertura del captador será reflejada alrededor del reactor tubular⁸⁵

A continuación se resumen algunas de las ventajas de usar CPC's sobre otro tipo de captadores de radiación solar:

- Pueden aprovechar tanto la radiación solar directa como la difusa con alta eficiencia, sin necesidad de seguimiento solar durante el día.
- Tienen bajo costo
- No hay vaporización de posibles compuestos volátiles, al ser sistemas cerrados
- No hay un gran calentamiento del agua, en contraste del uso de colectores de canal parabólico o de paraboloides de revolución.
- Poseen una alta eficiencia tanto óptica, ya que se aprovecha toda la radiación disponible, al no recibir un flujo fotónico elevado.
- El flujo puede ser fácilmente turbulento dentro del reactor tubular, con lo que se favorece la transferencia de masa y se evitan problemas de posible sedimentación del catalizador en los sistemas fotocatalíticos heterogéneos en suspensión (por ejemplo cuando se utilizan nano-partículas de TiO_2)⁸⁵
- La forma tubular del reactor permite una fácil circulación y distribución del agua a tratar, simplificando además la parte hidráulica de la instalación¹⁰²
- Una planta piloto CPC puede permitir un continuo tratamiento de las aguas residuales, siendo por lo tanto una técnica industrialmente factible¹⁰³.

1.4.1.1.6.1 Diseño geométrico de un reactor solar tipo CPC

Las variables que a continuación se describen, deben tomarse en consideración para el diseño de los reactores tipo CPC. De acuerdo con la Fig. 1.12, se definirá el origen de un sistema de coordenadas cartesianas O como el centro de un tubo absorbedor (tubo de vidrio, reactor) de radio r y se denominará al eje y como el eje óptico del concentrador¹⁰⁴.

Considerando un rayo incidente, se puede describir un punto reflector genérico S en términos de dos parámetros: el ángulo θ , comprendido entre los segmentos OA y OR , y la tangente al tubo receptor en el punto R , dada por el segmento RS ⁸⁵.

De este modo se llega a la definición de uno de los parámetros de mayor importancia en el diseño de un reactor CPC, el cual es el ángulo de aceptación. Se define a θ_A como la mitad del ángulo de aceptación que se forma entre el extremo

del rayo incidente y el eje óptico del concentrador y ¹⁰⁴. El ángulo de aceptación delimita el rango angular dentro del cual todos los rayos incidentes son o interceptados directamente por el tubo receptor o reflejados sobre el mismo ⁸⁵.

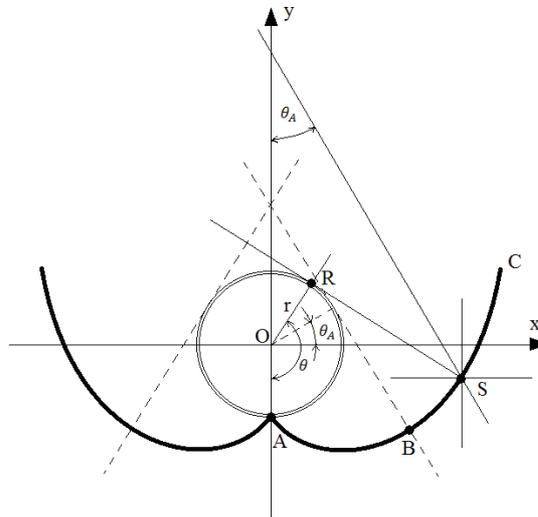


Figura 1.12. Parámetros importantes en la descripción de un reactor solar con colectores tipo CPC

El CPC con receptor tubular está formado por dos secciones distintas, una sección de involuta en la parte cercana al receptor (entre los puntos A y B) y un segmento en forma de una parábola (desde B a C) ¹⁰². Con las variables anteriormente descritas, se podrá obtener la ecuación explícita para un reflector CPC con un reactor tubular ¹⁰⁴.

Las coordenadas de la involuta en el plano x-y están dadas en términos de las coordenadas polares:

$$x = r(\sin \theta - \theta \cos \theta) \quad \text{Ec. 1.45}$$

$$y = r(-\cos \theta - \theta \sin \theta) \quad \text{Ec. 1.46}$$

Donde:

$$0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2} + \theta_A \quad \text{Ec. 1.47}$$

Por otra parte la trayectoria parabólica está dada por las coordenadas x, y:

$$x = r(\sin \theta - M(\theta) \cos \theta) \quad \text{Ec. 1.48}$$

$$y = -r(\cos \theta + M(\theta) \sin \theta) \quad \text{Ec. 1.49}$$

Donde:

$$M(\theta) = \frac{\frac{\pi}{2} + \theta_A + \theta - \cos(\theta - \theta_A)}{1 + \sin(\theta - \theta_A)} \quad Ec. 1.50$$

En la práctica para diseñar un CPC es necesario conocer la concentración deseada. A partir del conocimiento de la relación de concentración geométrica RC , que se usa cuando se calcula el ángulo de aceptación¹⁰². Cuando $\theta_A = 90^\circ$, entonces $RC = 1$, de modo que toda la radiación UV que alcanza el área de apertura del CPC puede ser captada y conducida hasta el reactor⁸⁵. La relación de concentración geométrica de un colector CPC viene dada por:

$$RC = \frac{1}{\sin \theta_A} \quad Ec. 1.51$$

1.4.1.1.6.2 Consideraciones para la elaboración de un fotorreactor

Disposición del catalizador en el fotorreactor. Uno de los principales factores a optimizar en los fotorreactores, es la disposición del catalizador. Como ya se explicó, se decidió utilizar al fotocatalizador TiO_2 , soportado en *tezontle*, dado que así se evita un proceso de separación posterior al tratamiento y su dificultosa recuperación, lo que sucedería si se usara en forma suspendida.

Sin embargo las desventajas de la utilización de soportes dentro del reactor también son claras⁶⁷:

- La disminución de la superficie activada de TiO_2 , en un determinado volumen de reactor, en comparación con el mismo volumen con catalizador en suspensión.
- Limitaciones en la transferencia de materia a bajos caudales. Este efecto es más intenso cuando se aumenta la potencia de iluminación, no aprovechándose una buena parte de ella. Cuando esto ocurre, la velocidad de reacción no aumenta con respecto al flujo de fotones.
- Dificultades para conseguir una correcta iluminación, cuando la fuente de fotones no se sitúa en el interior del reactor. Esto es particularmente problemático cuando se pretende trabajar con radiación solar.

- Aumento de la pérdida de carga del reactor. La consecuencia es un incremento de los costes energéticos, y del capital, ya que se deben instalar sistemas de bombeo de mayor potencia.

Configuración e iluminación del reactor. Entre las diferentes configuraciones que puede adoptar el reactor la forma más usual es la tubular, debido a la sencillez del manejo del fluido. En estos casos uno de los parámetros más importantes es el diámetro del tubo ya que se ha de garantizar una adecuada relación entre la distribución e iluminación y la eficiencia del proceso fotocatalítico⁸⁵.

Superficie reflectante. La superficie reflectante tiene por objeto dirigir y reflejar la luz útil hacia el reactor para conseguir un máximo aprovechamiento de esta y evitar pérdidas innecesarias, debiendo estar compuesta por un material altamente efectivo para la reflexión de la radiación ultravioleta; la mejor opción en estos casos es la utilización de espejos a base de aluminio⁸⁵.

Sin embargo una superficie de aluminio sin protección se oxida y degrada rápidamente, con lo que pierde sus características de reflexión iniciales. Una solución a este problema es el desarrollo de superficies flexibles compuestas de tres partes: plástico-aluminio-plástico, estando formada en la capa exterior por un material de elevada resistencia y transmitancia en el UV.

Materiales para el fotorreactor. Con respecto a los materiales válidos como reactores para procesos de fotocatalisis, la necesidad de tener una elevada transmisividad en el UV y una elevada resistencia a la degradación limita las posibilidades de elección. El vidrio es una alternativa para construir fotorreactores, sin embargo el vidrio común no es adecuado ya que absorbe parte muy importante de la luz UVA que llega al fotorreactor, debido a su contenido de hierro. Por ello solo resultan adecuados aquellos vidrios que poseen un bajo contenido en hierro como es el caso del borosilicato, opción que parece la más simple, económica y practica en la actualidad⁸⁵.

CAPITULO II

Metodología

2.1 Fotocatalizador

Para la degradación del TCS, se decidió crear un material fotocatalítico que consiste en dióxido de titanio en fases cristalinas anatasa y rutilo como catalizador, soportado sobre tezontle mediante el proceso sol-gel convencional¹⁰¹.

2.1.1 Material de soporte



Figura 2.1 Tezontle, roca volcánica

El *tezontle* fue adquirido en el Laboratorio de Vías Terrestres del Instituto de Ingeniería de la UNAM, cuyo personal brindó el material como una donación (Fig. 2.1). A manera de tener datos comparables y debido a las dimensiones y forma irregulares de las piedras, se hizo un tamizado de las mismas para obtener un tamaño de aproximadamente 1 cm de dimensión máxima; además se hizo una selección manual para homogeneizar el color de las piedras, dado que éste es un indicador de la composición química de las mismas; para este estudio se usó *tezontle* rojo.

Una vez que las piedras fueron tamizadas, se lavaron por triplicado con Extran® MA 03, detergente líquido exento de fosfatos comprado a Merck-Millipore, enjuagadas con agua corriente y finalmente con agua destilada; se dejaron escurrir y posteriormente fueron sometidas a un proceso de secado en la mufla *Lindberg*, modelo 847, a una temperatura de 105°C durante 2 horas, para eliminar agua principalmente y residuos orgánicos.

Debido a la capacidad de la mufla, este proceso de secado fue hecho por lotes hasta completar una cantidad de 2.5 kg de piedras de tezontle, suficientes para empacar los dos reactores tipo CPC utilizados en este trabajo.

2.1.2 Sinterizado de películas de SiO₂

Las piedras fueron recubiertas con una capa de SiO₂, para evitar la migración de cationes ligeros como sodio y potasio presentes en el mineral del tezontle, por el método sol-gel. Para ello se utilizaron los siguientes reactivos: tetraetil ortosilicato (grado reactivo, 98%), etanol (grado absoluto) y ácido clorhídrico concentrado (grado reactivo, 36%), todos comprados a Sigma-Aldrich.

Con base en el procedimiento descrito por P. Novotna *et al.*¹⁰¹ (2010) y de acuerdo a la experiencia de los estudios realizados por Morales-Mejía J. C., la proporción molar que ha dado los mejores resultados para la elaboración de películas de SiO₂ es de 1:50:0.5 (tetraetil ortosilicato : etanol : ácido clorhídrico). Es así que la solución precursora de SiO₂ se hizo mezclando estos reactivos durante 3 horas a temperatura ambiente.

Las cantidades necesarias de químicos para la realización del precursor fueron tomadas con pipetas de la marca BRAND, con las que se pudieron medir con exactitud cantidades desde 0.5 µL para lograr la relación molar necesaria.

Las piedras son recubiertas con ésta solución por inmersión. Para aprovechar de la mejor manera la solución precursora y evitar su desperdicio, ésta fue recuperada cuántas veces fuera posible, hasta antes de la evaporación del disolvente, con la implementación del dispositivo mostrado en la Fig. 2.2, en el cual

se colocan las piedras en el interior de un tubo de PVC y se vierte la solución precursora sobre ellas hasta que quedan totalmente inmersas. Pasados unos minutos la solución precursora se deja salir por la parte inferior del tubo y esta solución es recuperada para volverse a usar. Este mismo procedimiento es utilizado para la elaboración de las películas de TiO_2 en las piedras.



Figura 2.2 Instrumento usado para la inmersión del *tezontle* en la solución precursora

Una vez que se dejaron escurrir por aproximadamente una hora, las piedras son secadas por medio de una pistola de aire caliente (VARITEMP® Mod. VT-750C), para evaporar al disolvente. Cuando las piedras no se muestran húmedas al tacto, son sometidas a un proceso de sinterizado en la mufla a 400°C durante 4 horas. El proceso de calentamiento—enfriamiento de las piedras fue paulatino para evitar agrietamientos en el recubrimiento. Se aplicó 1 capa de SiO_2 a cada piedra.

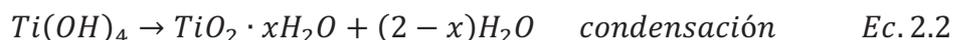
2.1.3 Sinterizado de películas de TiO_2

Para la elaboración de las películas de TiO_2 , se requirieron los siguientes reactivos: butóxido de titanio (grado reactivo 97%), acetil acetona (ReagentPlus® $\geq 99\%$), *terc*-Butanol (TEBOL® 99, $\geq 99.3\%$) y ácido clorhídrico concentrado (grado reactivo, 36%), todos de Sigma-Aldrich.

El método normalmente empleado para sintetizar TiO_2 es el proceso sol-gel. El modo más común es la ruta polimérica donde el solvente es un alcohol y la hidrolisis es cuidadosamente controlada (el butóxido de titanio no debe entrar en contacto con la humedad del ambiente ni mezclarse con agua). Típicamente un catalizador ácido

es añadido. La forma y tamaño de las estructuras poliméricas son determinadas por las velocidades de reacción de la hidrólisis y policondensación. Este método conduce a películas amorfas que necesitan de un tratamiento térmico para volverlas cristalinas¹⁰⁵.

A continuación se presentan las reacciones de hidrólisis y condensación que siguen los alcóxidos de titanio¹⁰⁶:



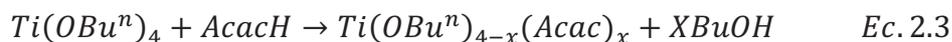
Los grupos alcoxi más utilizados en la síntesis del TiO₂ contienen desde 2 (etóxido) hasta 4 (butóxido) átomos de carbón y su reactividad durante la hidrólisis decrece si se incrementa la longitud de la cadena. Aun así, la hidrólisis en la presencia de exceso de agua es rápida y exotérmica, y se completa en pocos segundos¹⁰⁷. Para moderar esta alta reactividad, los alcóxidos son usualmente diluidos en alcohol y se adicionan acomplejantes al sistema.

Una particularidad del titanio es que tres de sus precursores (entre ellos el butóxido), forman complejos tipo peróxido que en solución generan un color naranja profundo. El Ti(O₂)(OH)_{acu}(OC₂H₅) es un ejemplo de estos complejos pero el mecanismo que conduce a su formación aún no es comprendido¹⁰⁷.

La química del proceso sol-gel no es tan simple como se ha indicado en la literatura⁹⁸. Es muy frecuente el uso de aditivos con el objetivo de mejorar el proceso y obtener mejores materiales. Algunos de los aditivos, como el ácido clorhídrico y la acetilacetona reaccionan químicamente a nivel molecular con los alcóxidos, dando origen a nuevos precursores moleculares¹⁰⁸, y es por esto que los procesos de hidrólisis y condensación generales se modifican.

La adición de acetilacetona al sistema de butóxido de titanio-butanol, permite reducir la velocidad de hidrólisis del alcóxido de titanio y evita la formación de un precipitado en la solución lo que favorece la formación de un nuevo complejo de

titanio más estable. La reacción que ocurre entre el butóxido de titanio y la acetilacetona se puede expresar de la siguiente manera¹⁰⁷:



El pH de la solución precursora, tiene una gran influencia en el tamaño final de las nanopartículas de TiO₂ así como de las fases cristalinas obtenidas al final del proceso sol-gel, durante la sinterización. El “sol” de TiO₂ es químicamente inestable en un rango de pH neutros por lo que se aglomera fácilmente cuando se transforma en “gel”. Sin embargo esta inestabilidad puede controlarse mediante la adición de un ácido¹⁰⁹, como lo es el ácido clorhídrico utilizado en este estudio.

Por otra parte, se ha comprobado que la transformación de fase de Ti(OH)₄ amorfo a TiO₂ en su forma anatasa y de anatasa a rutilo es significativamente activada por el catalizador HCl. Así después del sinterizado se obtiene una mezcla de fases cristalinas anatasa y rutilo, siendo la primera predominante sobre la segunda, esto como función del pH y de la temperatura alcanzada¹⁰⁹.

De acuerdo con la temperatura de sinterizado, a partir de 100°C se obtiene la forma cristalina de anatasa, mientras que por encima de 500°C se empieza a formar rutilo¹⁰⁹. Estudios demuestran que en el rango de temperaturas entre 500°C y 600°C coexisten las fases anatasa y rutilo de TiO₂¹¹⁰, siendo que a 600°C la anatasa es la fase cristalina que predomina¹¹¹.

En base a la experiencia y al método empleado por Hernández-Colorado, P. P., la proporción molar en la que dichas sustancias deben mezclarse para la formación de la solución precursora de TiO₂ es de 1:62.5:0.06:0.04 (butóxido de titanio:acetil acetona:butanol:ácido clorhídrico). La mezcla se agitó constantemente durante 3 horas a temperatura ambiente.

Las piedras recubiertas con SiO₂ fueron sumergidas en la solución precursora de TiO₂, se dejaron escurrir durante una hora y se secaron con la pistola de aire hasta que las piedras no se sintieran húmedas al tacto. Posteriormente se sometieron a un proceso de sinterizado a 605°C durante 3 horas en la mufla.



Figura 2.3 Tezontle recubierto con 3 capas de TiO_2

Este procedimiento fue repetido 3 veces, de manera que se obtuvieran 3 capas de TiO_2 y, con esto, una mayor actividad fotocatalítica del recubrimiento. De esta manera es como se obtuvo el nuevo material fotocatalítico (Fig. 2.3).

2.2 Elaboración de la solución de triclosan

Para estudiar la degradación del TCS, se hicieron disoluciones acuosas de este antibacteriano, en una solución de etanol en agua corriente (10% v/v). El etanol es una molécula orgánica que puede competir con el TCS por sitios activos del catalizador, sin embargo la absorbancia del etanol no se superpone con la del TCS, por lo que se puede seguir la oxidación del TCS sin que se interponga la del etanol.

2.3 Espectrofotómetro

Para todos los experimentos realizados, fue necesario el uso de un espectrofotómetro UV-Visible (*Shimadzu UV 1601*), mediante el cual se determinó la absorbancia de TCS a lo largo del proceso de oxidación fotocatalítica, con lo que se pudo definir su concentración (por la ley de Lambert-Beer) y su eficiencia de remoción. Con esto también se determinó la funcionalidad del nuevo material fotocatalítico así como del uso de un reactor tipo CPC.

Se utilizó además para todas las mediciones, una celda de cuarzo debido a que las longitudes de onda donde absorbe el TCS van desde los 190 nm hasta los 360

nm, y se necesita de un material que no interfiera con la medición (el vidrio sódico-cálcico, por ejemplo, absorbe fuertemente a longitudes de onda menores a 350 nm).

Para todas las mediciones realizadas, la obtención de los datos se dio por medio del programa UV-1601PC (propio del equipo), que permite visualizar las curvas de absorbancia para cada solución problema, a través del espectrofotómetro *Shimadzu*. Los archivos generados se encontraban en código ASCII, con lo que posteriormente pueden ser tratados mediante Microsoft Excel® 2010 de la paquetería de Microsoft Office o mediante cualquier otro programa de hoja de cálculo.

2.4 Caracterización del fotocatalizador

Para conocer la composición mineralógica del tezontle así como para comprobar que el recubrimiento que se hizo por método de sol-gel a las piedras de tezontle, contenía una combinación de las fases cristalinas anatasa y rutilo de TiO_2 , se utilizó un equipo de difracción de rayos X, modelo D500 de la marca Siemens. Este estudio fue llevado a cabo en Campo 1 de la FES Cuautitlán, UNAM.

Así mismo se tomaron micrografías por la técnica de microscopía electrónica de barrido mediante el equipo JSM 7600 F que cuenta con un detector EDS (Oxford INCA, X-ACT) de la marca JEOL, que permitieron apreciar la estructura del material fotocatalítico así como su composición elemental. El estudio fue llevado a cabo en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

2.5 Reactores fotocatalíticos

En este estudio fueron utilizados dos reactores fotocatalíticos. El primero descrito a continuación, es el más pequeño y se usó con el propósito de realizar pruebas preliminares que permitieran conocer la actividad fotocatalítica del nuevo catalizador, donde se tuviera un control de la cantidad de radiación UV recibida.

El segundo reactor de un mayor tamaño, tiene la finalidad de reproducir las condiciones y asemejarse a lo que sucedería en una planta de tratamiento de aguas residuales si ésta tecnología se usará como un proceso complementario.

2.5.1 Reactor a escala



Figura 2.4 Simulador solar Atlas SUNTEST XLS+

Este reactor fue diseñado de acuerdo al espacio disponible dentro del dispositivo Atlas SUNTEST XLS+, mediante el cual se tuvo control sobre la radiación UVA recibida (Fig. 2.4).

El reactor a escala consiste en un tubo Pyrex® (diámetro externo: 25 mm; espesor: 1.5 mm; longitud: 30 cm) el cual fue termo-moldeado en forma de U, en el taller de soplado de vidrio de la Facultad de Química de la UNAM. Este fue colocado dentro de la estructura de un reactor tipo CPC, diseñado de manera tal que tuviera un factor de concentración geométrico de 1.

El material del que está hecha la estructura del reactor CPC es lámina de cobre como soporte y reflejante de aluminio de la marca 3M como recubrimiento, mientras que las partes que sujetan el tubo de Pyrex®, se componen de acrílico cortado con láser para obtener la forma de la involuta a partir de una curva realizada en AutoCAD® (Fig. 2.5).

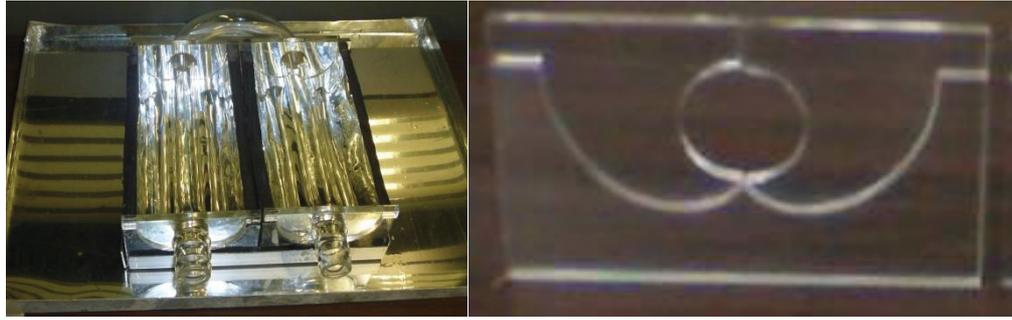


Figura 2.5 Izquierda: Estructura de reactor tipo CPC. Derecha: Involutas cortadas con láser en acrílico

La parte lineal del tubo en forma de U se llenó con las piedras de tezontle recubiertas con TiO_2 , mismas que fueron retenidas dentro del tubo mediante una malla para evitar que la fuerza ejercida por el agua fluyendo, las empujara fuera del reactor CPC, ubicado dentro del simulador solar y operado en modo discontinuo por lotes o *batch*.

La solución de TCS fue bombeada (Little Giant, P-AAA, bomba sumergible, 2.4 L/min para su operación actual) desde un recipiente pequeño de acrílico de 1L hasta el reactor CPC (Volumen total tratado: 1L; volumen irradiado: 0.081 L; tiempo de residencia en el reactor CPC: 2 segundos, área del colector CPC: 0.05m²; porosidad de las piedras: 70%), como se observa en la Fig. 2.6

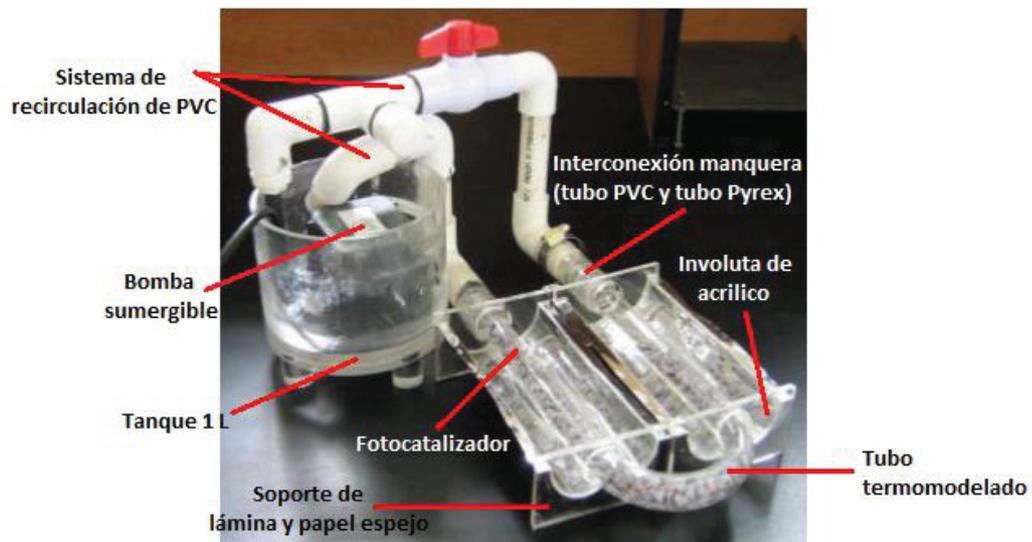


Figura 2.6 Reactor a escala y sus componentes

En este reactor se llevaron a cabo experimentos donde se estudió el efecto de un agente oxidante así como el efecto del pH inicial en el proceso de oxidación fotocatalítica del TCS. Dicho agente fue el persulfato de sodio con una pureza del 95% y comprado a Reasol S. A. de C. V.

2.5.2 Reactor piloto

El segundo reactor está basado en un colector solar tipo CPC que contenía 5 tubos Pyrex® (1900 mm de longitud; 22.22 mm de diámetro externo; 1.5 mm de espesor) conectados en serie mediante un sistema de tuberías de PVC y de manguera Tygon® (Fig. 2.7).

El reactor fotocatalítico CPC a escala fue empacado con 2.4 kg de piedras recubiertas con TiO_2 las cuales se distribuyeron solo en el interior de los tubos. A manera de recircular la solución de TCS, una bomba impulsaba el agua desde un tanque de almacenamiento hasta el reactor de manera cíclica. (Volumen total tratado: 21 L; volumen de agua irradiado: 2.09 L; área del colector CPC: 1.71 m^2).

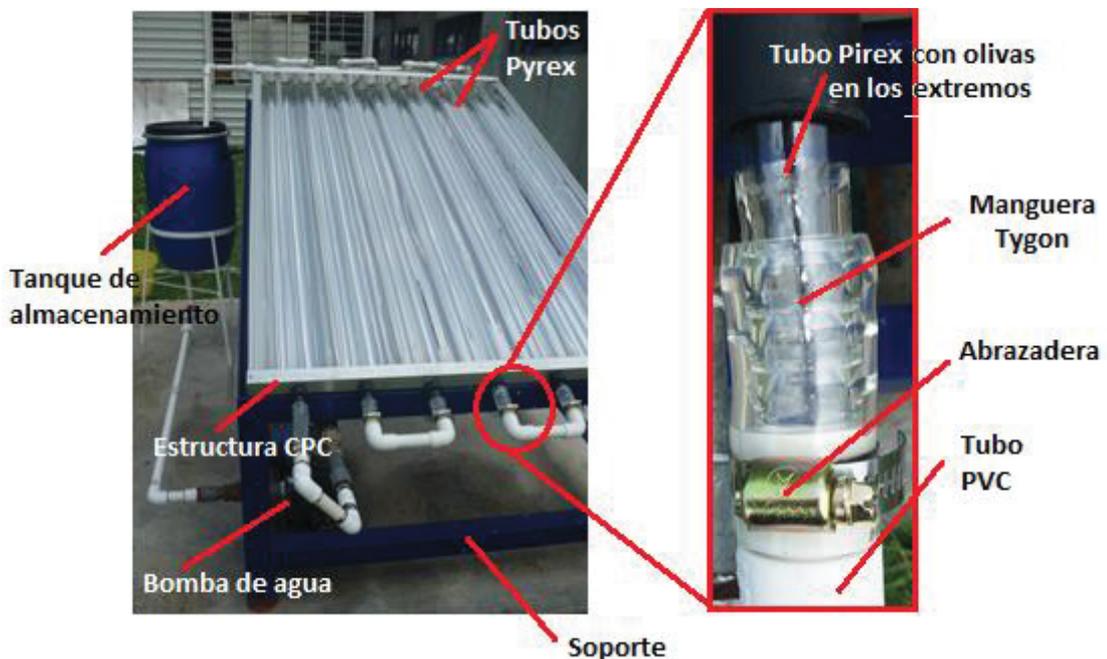


Figura 2.7 Reactor solar piloto tipo CPC

2.5.2.1 Sistema hidráulico

Se empleó una bomba de agua marca ABB (alimentación: 208-230/460 V; corriente: 4/2 A; RPM: 1720; eficiencia: 80%) la cual consta de un sistema eléctrico que se conecta con un regulador de velocidad. El regulador de velocidad al que está conectada la bomba es marca SIEMENS y permite cambiar la velocidad y el sentido del flujo a los cuales la bomba entrega la solución de TCS, según se establezca.

Todo el sistema de tuberías así como las conexiones entre tubos, son de PVC. Las interconexiones entre el tubo de vidrio y el PVC se hicieron mediante manguera de Tygon, como se muestra en la Fig. 2.7.

La importancia de estas conexiones radica en que deben evitarse fugas al momento de operar el reactor. Para ello, se modelaron unas olivas en los tubos de Pyrex® de manera que pudiera crearse un sello hidráulico. Además entre las uniones de manguera y el PVC se añadieron unas abrazaderas con el mismo fin.

2.5.2.2 Elementos de medición



Figura 2.8 Medidor magnético de caudal

Para medir el flujo se utilizó un medidor electromagnético SIGNET GF + 2551, el cual mide el caudal en un tubo lleno, monitorizando para ello el voltaje producido cuando el líquido circula por un campo electromagnético (Fig. 2.8).

La salida eléctrica del medidor de flujo se conecta a una tarjeta de adquisición de datos (National Instrument Acquisition Card NI-USB-6216, 16 canales en modo análogo y 16 canales en modo digital), la cual adquiere el valor de la variable eléctrica para los diferentes valores de flujo. Los valores adquiridos mediante la tarjeta se envían a una computadora a través de una conexión USB.

Se utilizaron además, dos transductores de presión de la marca MSI fabricados de acero (Fig. 2.9). La señal eléctrica de salida, al igual que la del medidor de flujo, se conecta a la tarjeta de adquisición de datos, que enviará los valores adquiridos a una computadora.



Figura 2.9 Transductor de presión

2.5.2.3 Sistema de adquisición de datos

Para monitorear el comportamiento del sistema se desarrolló un programa que permite adquirir los datos de las variables de presión, gasto y temperatura; para los experimentos llevados a cabo en este trabajo, la temperatura no fue medida. El programa fue desarrollado por el M. en I. Lauro Santiago Cruz de la Coordinación de Instrumentación del Instituto de Ingeniería de la UNAM y bajo la plataforma comercial *LabView*.

Las señales producidas por el sensor y los transductores pasan primero por un filtro “paso-bajas”, con el fin de eliminar las frecuencias de ruido eléctrico. Después, las señales son enviadas a la tarjeta de adquisición de datos (modo análogo) y enseguida a la computadora con la ayuda del programa. Una vez que los datos

fueron recibidos por la computadora, estos son almacenados en una hoja de cálculo (formato .xls).

2.5.2.4 Estación Radiométrica



Figura 2.10 Estación Radiométrica de la Planta Solar

Un parámetro importante que es necesario medir para los experimentos llevados a cabo en el reactor piloto, fue la irradiación UV recibida a lo largo del proceso fotocatalítico. Para ello, se cuenta con la Estación Radiométrica de la Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM (Fig. 2.10), lugar donde se llevaron a cabo todos los experimentos. Su responsable, Lourdes Angélica Quiñones Juárez, es quién proporciono los datos necesarios para su estudio.

La Estación Radiométrica mide, entre otras variables la radiación UVA incidente, así como la radiación global difusa y directa, la temperatura ambiente, la humedad relativa, la velocidad y la dirección del viento. Para ello cuenta con un piranómetro de banda giratoria (que evalúa radiación global directa y difusa), un termohigrómetro (mide temperatura y humedad) y un medidor de velocidad y dirección del viento; todo está instrumentado bajo las normas del Laboratorio de Energías Renovables de Estados Unidos¹¹².

Cabe mencionar que la radiación UVA es un subtipo de la radiación UV. Según su longitud de onda, se distinguen varios subtipos de radiación ultravioleta: la UVA es la que tiene una longitud de onda que va de los 400 a los 300 nm. Este subtipo de radiación no se absorbe por la capa de ozono, por lo que llega con más facilidad a la superficie terrestre.

Existen otros subtipos de radiación ultravioleta como la UVB de onda media que va de los 320 a 280 nm y la cual es parcialmente impedida por la atmosfera mientras que la UVC de onda corta, va de los 283 a los 200 nm y se absorbe en la capa de ozono. El radiómetro de la estación radiométrica de la planta solar, mide solamente en un rango de longitud de onda de 300 a 400 nm, rango en el que se encuentra la radiación UVA. Por esta razón es más correcto referirse a una radiación UVA que simplemente a una radiación UV, ya que esta involucraría todos los subtipos de radiación cuando solo se está monitoreando a uno de ellos.

2.6 Experimentación

Para el estudio de la oxidación fotocatalítica de TCS mediante TiO_2 soportado en *tezontle*, se llevaron a cabo los siguientes estudios:

1. Fotólisis de TCS (sin presencia de fotocatalizador) dentro del SUNTEST XLS+
2. Pruebas de oxidación fotocatalítica de TCS en el reactor a escala, manteniendo fija la concentración inicial de TCS, el flujo y la radiación, variando el pH y la cantidad de persulfato añadido.
3. Pruebas de oxidación fotocatalítica de TCS en el reactor piloto, en el cual se mantuvieron fijas la concentración inicial de TCS y el pH de la solución, variando el flujo, donde la insolación fue la recibida el día y la hora en la que se hicieran las pruebas, por lo que no se considera constante.

2.6.1 Disoluciones de triclosan

Debido a la dificultad que presenta el TCS para disolverse en agua (por su carácter lipofílico), fue necesario la aplicación de un disolvente que permitiera tener a dicho compuesto en solución acuosa. El disolvente que se usó fue el etanol, dado

que absorbe muy débilmente en la mayoría de las longitudes de onda. Para comprobarlo se corrió una prueba en el espectrofotómetro, colocando dentro de una celda de cuarzo, una muestra de etanol (grado absoluto) y de este modo se verificó que la longitud de onda a la absorbe el etanol no se traslapa con la del TCS.

2.6.2 Curva de calibración: concentración de TCS en función de la absorbancia.

Dependiendo del autor, es que se reportan diferentes valores de longitud de onda a los que absorbe el TCS. Según Rafqah *et al.* (2006) absorbe a 280 nm¹¹³ y muestra un solo pico mientras que otras referencias indican que muestra dos picos^{29, 30}, es decir, dos longitudes de onda a las que absorbe el TCS, en 254 nm y 365 nm. Entonces es posible que debido las condiciones en las que se realizaron las mediciones y las soluciones de TCS, estos valores puedan diferir de los que se pudieran encontrar en este trabajo.

De este modo se procede a realizar 1 L de solución acuosa, que denominaremos “solución madre”, (etanol en agua 10% v/v) de TCS. La concentración inicial de TCS que se manejó para todos los experimentos fue de 8 ± 2 mg/L; esta variación es de esperarse debido a la dificultad de pesar pequeñas cantidades de TCS para soluciones diluidas, por lo que esta concentración resulta no ser exactamente dicho número. El pesado de TCS se llevó a cabo en una balanza analítica marca OHAUS.

De esta solución se tomó una muestra (no destructiva), para ser leída por el espectrofotómetro en una celda de cuarzo (la cual se usó en todos los experimentos realizados y fue manejada con guantes de látex que no permitieran la contaminación de las paredes de la celda), y se le hizo un barrido en todas las longitudes de onda de 190 a 1000 nm.

De la “solución madre” se hicieron diluciones a diferentes concentraciones a las cuales se les aplicó el mismo procedimiento. Esto con el fin de realizar una curva patrón, midiendo la absorbancia de dichas soluciones de concentración conocida,

para interpolar el valor de absorbancia de la solución a analizar y así determinar su concentración.

2.6.3 Degradación por fotólisis de TCS



Figura 2.11 Reactor Batch para el estudio de fotólisis de TCS

El estudio de fotólisis se hizo en un reactor *batch*, sin el fotocatalizador (Fig. 2.11), el cual consiste en una charola de plástico a la que se le adaptó una manguera y una jeringa que permitiera la toma de muestras una vez dentro del simulador solar SUNTEST XLS+.

Se hizo una solución de TCS de 8 ± 2 mg/L de concentración, misma que solo contenía agua destilada (sin etanol) y debido a su baja solubilidad en agua, fue dejada en agitación durante 72 horas.

Transcurrido este tiempo se tomaron 250 mL de la solución de TCS y fueron puestos bajo una radiación constante de 30 W/m^2 , dentro del simulador solar en el reactor *batch*. El proceso de fotólisis tuvo una duración de dos horas y el experimento se hizo por duplicado.

2.6.4 Degradación de TCS por fotocatalisis heterogénea de en el reactor a escala

Se preparó una disolución de TCS 8 ± 2 mg/L al 10% en v/v de etanol en agua. La cantidad de TCS necesaria fue medida en una balanza analítica para

posteriormente disolverla en etanol y aforar hasta 1 L con agua corriente. Para cada experimento, una solución nueva de TCS fue preparada.

Se llevaron a cabo dos bloques de experimentos, todos ellos dentro del simulador solar, con una concentración inicial de 8 ± 2 mg/L de TCS y una irradiancia fija de 30 W/m^2 . En el primer bloque se fijó además, una concentración de persulfato de sodio inicial (0.001 M), variando así el pH inicial de la solución desde uno ácido, otro neutro hasta uno básico (pH= 5, 7 y 9). En el segundo bloque, se fijó un pH neutro (pH=7), variando la concentración de persulfato. El pH de la solución fue medido con el medidor de pH HI8314 de *Hanna Instruments*.

2.6.5 Degradación de TCS por fotocátalisis heterogénea en el reactor piloto

En el reactor piloto CPC, se realizaron tres bloques de experimentos, cada uno por duplicado. En este caso el persulfato no fue utilizado y el pH de la solución así como la concentración inicial de TCS se mantuvieron fijos (pH=7, concentración de TCS= 8 ± 2 mg/L). El flujo al que era entregada la solución de TCS al reactor se hizo variar desde un flujo bajo, otro medio hasta uno alto. Al encontrarse el reactor en la intemperie, la radiación UV emitida es variable con respecto al momento del día y al día del año.

Para la disolución de TCS se requirió preparar 21 L de solución al 10% en v/v de etanol en agua con una concentración de 8 ± 2 mg/L de TCS. Tomando como referencia (Blanco⁷¹, 2003) que el volumen ideal de disolución para tratar en un reactor CPC de 7 tubos Pyrex® es de 30 L, considerando que solo 5 tubos fueron llenados con el material fotocatalítico, es que se decide que 5/7 de 30 L (21.4 L) es la cantidad idónea a tratar de disolución de TCS por el área expuesta del reactor. El tiempo de insolación fue entre 1.5 y 2 horas. En cada caso se determinó la dosis de energía UVA recibida bajo las condiciones particulares de operación.

CAPITULO III

Resultados y Discusión

3.1 Curva de calibración para la cuantificación de TCS

Después de realizar un barrido a diferentes longitudes de onda desde 190 hasta 1000 nm, se obtuvo el Gráfico 3.1, que muestra la longitud de onda (λ), a la cual absorbe el TCS, que resulta ser de 281.5 nm para las diferentes concentraciones, en el equipo utilizado (espectrofotómetro *Shimadzu UV 1601*). Este resultado es cercano a los valores reportados en la literatura entre 280 nm¹¹³ y 282 nm¹¹⁴.

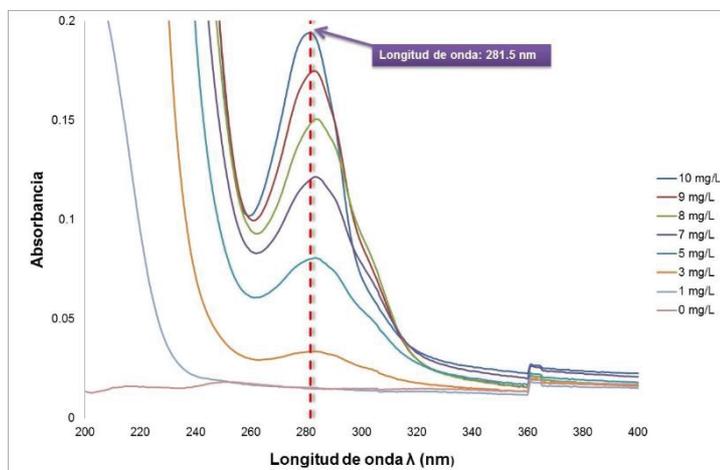


Gráfico 3.1 Absorbancia con respecto a la longitud de onda para varias concentraciones de TCS

Para todos los experimentos se fijó una concentración inicial de TCS de 8 ± 2 mg/L; concentraciones inferiores al orden de mg/L, fueron demasiado pequeñas como para poder ser cuantificadas por el espectrofotómetro de acuerdo a sus límites de detección.

En 281.5 nm se observa un pico en la absorbancia; en otras longitudes de onda es común observar otros picos pero por simplicidad, por la proximidad que tiene con los valores reportados en la literatura^{113, 114} y porque se esperan menos interferencias en longitudes de onda mayores a 250 nm, se eligió este pico.

Es así como se realizó la curva de calibración para el TCS, mediante la cual se pudo determinar la concentración en las soluciones a tratar. El Gráfico 3.2 muestra la ecuación obtenida con la que se determinará la concentración de TCS en los subsecuentes experimentos a lo largo del proceso de oxidación fotocatalítica del bactericida.

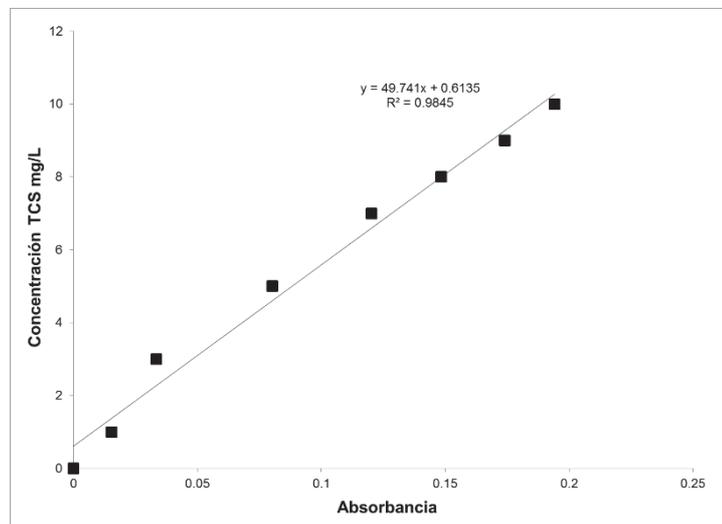


Gráfico 3.2 Curva de calibración: concentración de TCS en función de la absorbancia

Con la ecuación obtenida del Gráfico 3.2 es que se podrá determinar la concentración C del triclosan (abreviado como TCS) a partir de la absorbancia (Abs).

$$C_{TCS} \left(\frac{mg}{L} \right) = (49.741 * Abs) + 0.6135 \quad Ec. 3.1$$

3.2 Proceso de fotólisis de triclosan

Los resultados experimentales obtenidos para el estudio de fotólisis de TCS se muestran en el Gráfico 3.3, donde se puede apreciar el cambio en la absorbancia con respecto al tiempo en 281.5 nm.

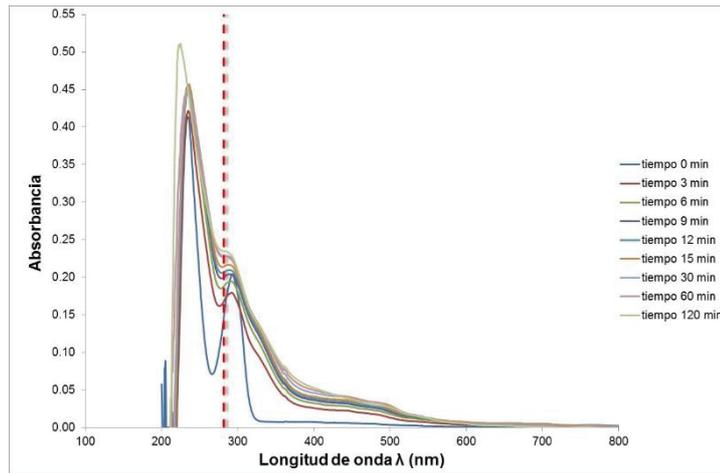


Gráfico 3.3 Absorbancia de TCS respecto al tiempo a $\lambda=281.5\text{nm}$

La fotólisis de TCS, implica que los fotones reaccionan con el TCS y así éste puede ser transformado por la acción directa de los fotones o por radicales $\text{OH}\cdot$ foto-inducidos, lo que se considera como reacciones directas e indirectas respectivamente²⁹.

Se ha reportado que la concentración de TCS en una solución acuosa, disminuye después de 60 minutos de exposición a la radiación UVA mediante lámparas de 450 W^{29} . Otros estudios demuestran que está concentración después de haber disminuido en los primeros 30 minutos, aumenta y tiende a seguir aumentando hasta completar 60 minutos de fotólisis³⁰. Sin embargo un estudio de mayor duración, demostró que después de 12 días de exposición a la radiación solar, el TCS tiende a ser fotodegradado alcanzando un porcentaje de remoción de hasta 90% por exposición de agua de mar (con pequeñas concentraciones de TCS) a la luz solar¹¹⁵.

Con este antecedente, se trata de situar el contexto en el cual serán interpretados los datos obtenidos; la concentración de TCS en este estudio, realizado bajo una radiación UVA de 30W/m^2 , durante 120 minutos, tendía a aumentar como se muestra en el Gráfico 3.4

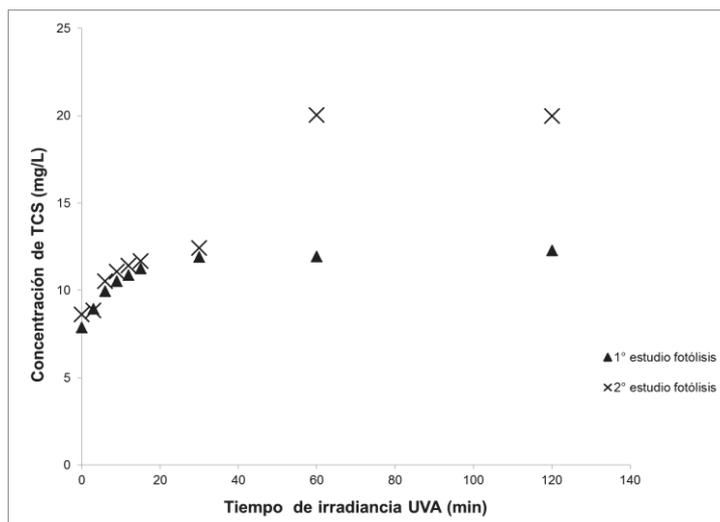


Gráfico 3.4 Concentración de TCS en función del tiempo de irradiación UVA durante la fotólisis

Se sabe que a medida que el TCS sufre un proceso de fotodegradación, se generan dioxinas y fenoles como compuestos intermediarios¹¹⁵, los cuales son altamente tóxicos y poseen un alto potencial de bioacumulación²⁹. En la Tabla 3.1 se indican los compuestos intermediarios, formados durante el proceso de fotólisis de TCS, más reportados en la literatura así como la longitud de onda a la cual absorben dichos compuestos, incluyendo la del TCS.

Tabla 3.1 Compuestos intermediarios formados durante el proceso de fotólisis de TCS y la longitud de onda a la que absorben

Compuesto	λ (nm)	Ref.
TCS [5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi) fenol]	282	114
2,8-dibenzodichloro-p-dioxin	266	116
Phenol	278	117
2,4-dichlorophenol	280	118
2,4,6-trichlorophenol	488	119

Como se puede observar en la Tabla 3.1, varios de los compuestos formados durante el proceso de fotólisis, absorben a una longitud de onda muy cercana a la del TCS, lo que significa que en la lectura del espectrofotómetro no solo se cuantificó al antibacteriano, sino también a otros compuestos que interfieren de manera aditiva con la lectura de datos. Esto explica porque a dicha longitud de onda, la absorbancia aumenta y esto se interpreta como un aumento en la concentración conjunta de moléculas asociadas con la degradación del TCS.

A medida que el TCS es fotodegradado, otros subproductos se forman y estos a su vez también serán fotodegradados en un tiempo mayor. Para lograr una disminución de la concentración de TCS, se debe dejar expuesto a la luz UVA, un tiempo mayor a 2 horas, incluso sería necesario hablar de días de exposición, para observar una disminución considerable en su concentración.

En ningún caso pudo obtenerse una constante cinética de fotodegradación por fotólisis debido a que su valor, obtenido por el método gráfico, fue siempre negativo (por el aumento de la absorbancia a 281.5 nm, a lo largo del experimento).

3.3 Caracterización del fotocatalizador

3.3.1 Difracción de rayos X para *tezontle* y TiO₂ sinterizado.

A partir del difractograma de rayos X de una muestra del *tezontle* sin ser recubierta con SiO₂ ni con TiO₂, se ha establecido la composición mineralógica cuantitativa, caracterizándose todos los elementos presentes en la misma y sus estructuras cristalinas. Con base en la comparación del difractograma con las curvas de referencia del propio equipo, se determinó que este mineral se ajusta a la Enstatita.

La figura 3.1 presenta al difractograma de rayos X obtenido para una muestra triturada de *tezontle* rojo. La curva negra representa la muestra real de *tezontle* mientras que la azul pertenece al mineral enstatita.

La enstatita es un mineral del grupo de los silicatos. Es un silicato de magnesio (MgSiO₃), con el magnesio parcialmente reemplazado por pequeñas cantidades de hierro Fe²⁺ en hasta 12%¹²⁰.

La figura 3.2 muestra el difractograma de rayos X obtenido para una película de TiO₂ hecha con la misma solución precursora que se usó para recubrir las piedras de *tezontle* y darle propiedades fotocatalíticas. La solución precursora en este caso no tuvo soporte alguno y fue calcinada y sinterizada dentro de una capsula de porcelana a 605°C en la mufla por dos horas. Después esta película fue triturada y analizada en polvo.

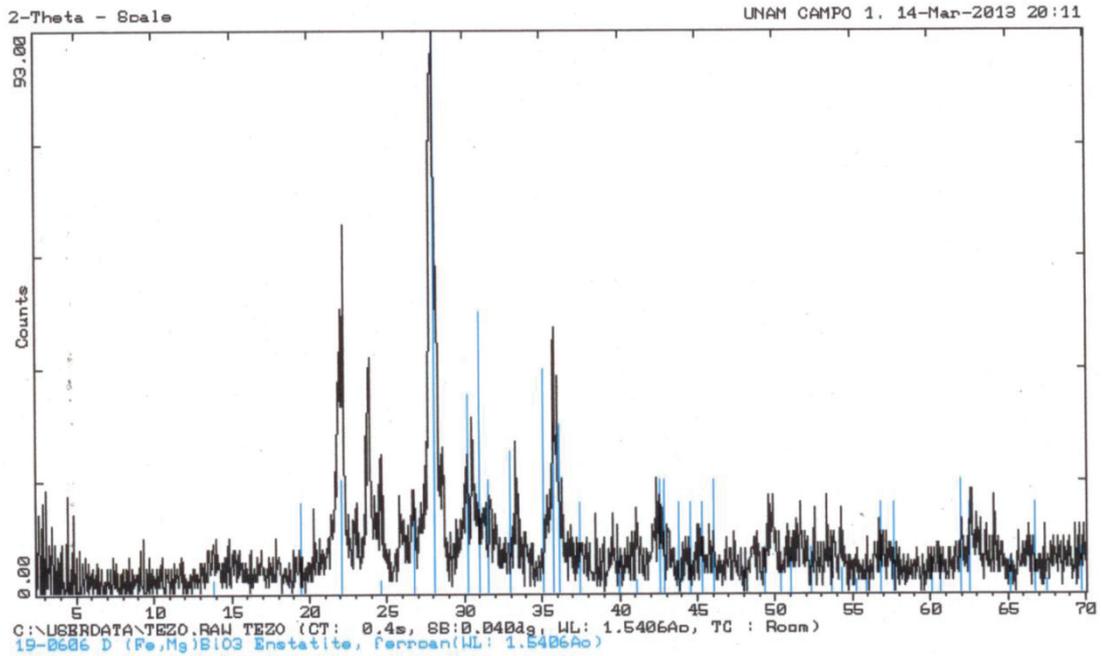


Figura 3.1 Difractograma de rayos X de tezontle

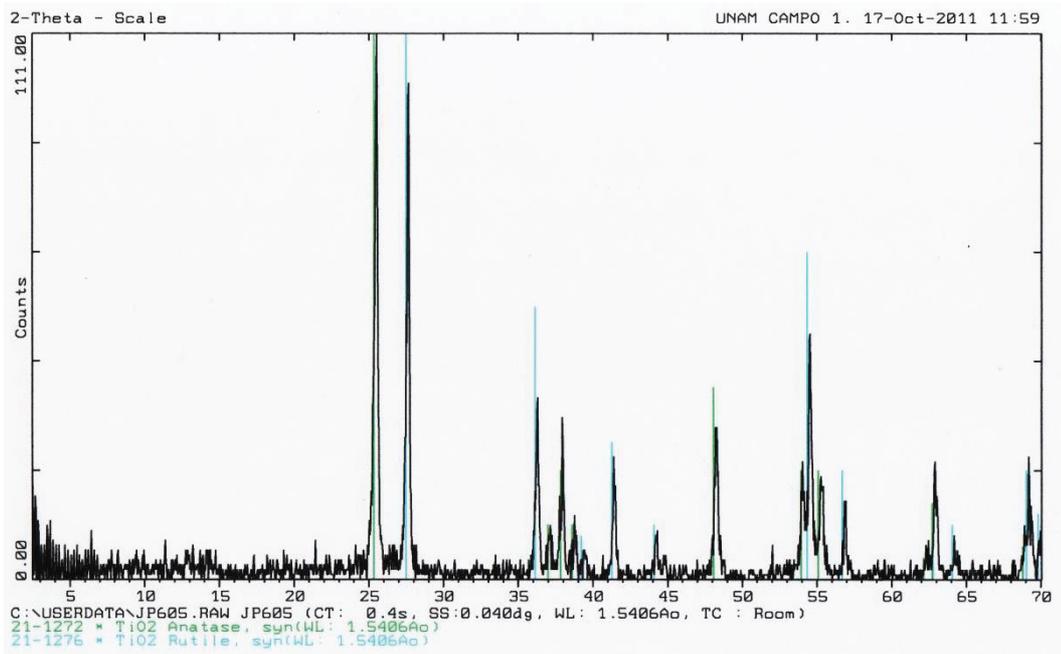


Figura 3.2 Difractograma de rayos X de una película de TiO_2 calcinada a 605°C

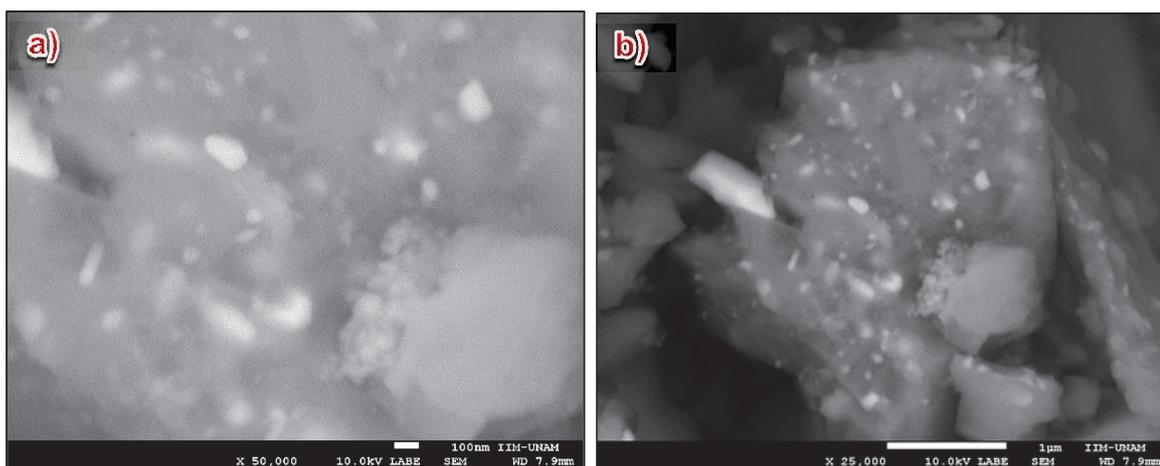
La curva en negro representa la muestra de la película elaborada en el laboratorio, la verde representa la forma cristalina anatasa del TiO_2 y la azul representa la otra forma cristalina rutilo del TiO_2 .

Como se aprecia en la figura 3.2, la muestra problema se asemeja mucho a la combinación de ambas curvas, lo que demuestra que en el *tezontle* se tiene soportado TiO_2 en su forma catalítica más efectiva la cual incluye la presencia de ambas fases cristalinas de TiO_2 , anatasa y rutilo las cuáles coexisten a 600°C ¹¹¹.

La cantidad de cristales en fases rutilo y anatasa que coexisten en las muestras para películas de TiO_2 elaboradas bajo las mismas condiciones que las de este trabajo fue determinada mediante difracción de rayos X por Morales-Mejía (2014) y es de 67.8% de anatasa y 32.2% de rutilo⁷⁶. Con este estudio es posible estimar qué se obtuvo como material fotocatalítico.

3.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) para el nuevo material fotocatalítico

En la figura 3.3 se muestran las microfotografías obtenidas por SEM del TiO_2 soportado en *tezontle* por el proceso sol-gel para una misma región. En ellas se observa una estructura altamente porosa con agregados irregulares cristalinos de TiO_2 de un tamaño que oscila entre los 100 y 200 nm, representados como las zonas más claras y brillantes en la imagen. Esto se observa mejor en la primera microfotografía a 50 000 aumentos por lo que se puede decir que en el presente trabajo se desarrollaron partículas nanométricas de TiO_2 .



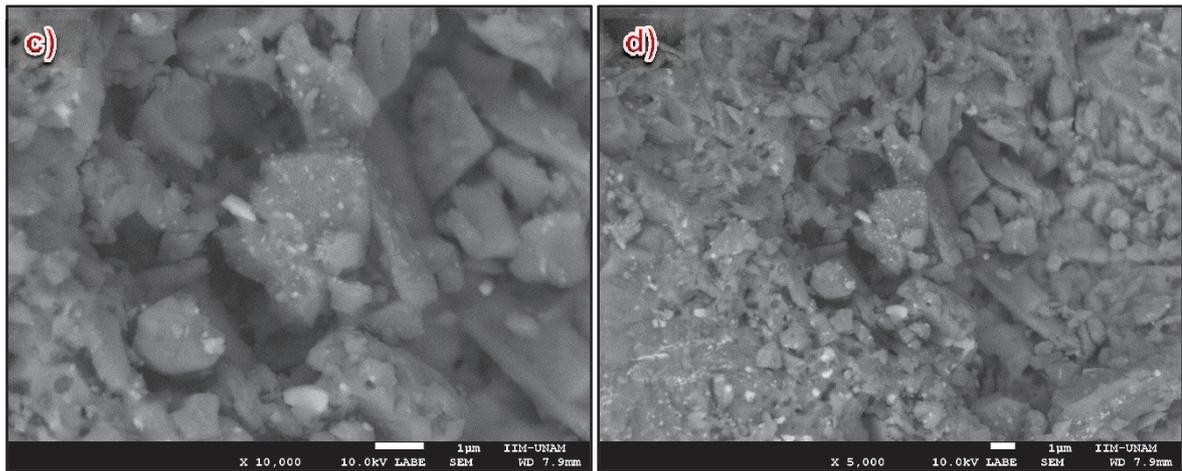


Figura 3.3 Microfotografías SEM de TiO₂ soportado en tezontle vía sol-gel en a) 50 000 X, b) 25 000 X, c) 10 000 X y d) 5 000 X de una misma región.

Con el detector EDS acoplado al microscopio electrónico de barrido se obtuvo la composición química de la película de TiO₂ soportado en *tezontle*, mostrada en la Tabla 3.2. Dado que el haz de electrones que atraviesa la muestra penetra a una profundidad de una micra o mayor, la composición no solo incluye la película superficial de TiO₂ sino también una región del seno de la piedra de *tezontle*.

Tabla 3.2 Composición química del TiO₂ soportado en tezontle vía sol-gel

Elemento	Composición media en peso		Composición molar media	
	(%)	σ_2	(%)	σ_2
O	46.76	7.40	62.70	5.82
Na	2.72	0.61	2.52	0.41
Mg	1.38	0.77	1.18	0.64
Al	7.79	0.72	6.33	1.02
Si	23.75	1.54	18.32	0.96
K	1.74	0.41	0.96	0.23
Ca	9.09	7.29	5.28	4.60
Ti	0.69	0.45	0.31	0.21
Fe	5.00	1.77	1.98	0.76
Cu	1.11	1.72	0.43	0.66

Esta composición es resultado de un promedio obtenido a partir de lo encontrado en 5 diferentes regiones del material fotocatalítico. Con esto se corrobora la existencia de sodio, potasio y hierro, moléculas que pueden migrar a la superficie

del catalizador por ser parte de la naturaleza química del tezontle (proceso impedido en el presente trabajo mediante la película de SiO₂). También se advierte la presencia de titanio y silicio, los cuales son parte de las películas depositadas en dicho soporte vía sol-gel.

Para todos los elementos, la desviación estándar (σ^2) es un número menor o cercano a 1 (excepto para hierro y calcio), lo que indica la homogeneidad tanto del material como de las películas depositadas de TiO₂ y SiO₂ en la superficie del *tezontle*.

Los elementos como el oxígeno, silicio y titanio, son de interés para corroborar que la composición en mol para cada uno de ellos obtenida experimentalmente, corresponde a la composición de las películas que se depositaron en tezontle las cuales son SiO₂ y TiO₂. Los cálculos basados en 100 moles de película más soporte circundante se muestran en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Asociación de oxígeno a las películas depositadas en *tezontle*

$0.305 \text{ mol Ti} \times \frac{2 \text{ mol O}}{1 \text{ mol Ti}} = 0.61 \text{ mol O}$	0.61 moles de O asociados al dióxido de titanio (TiO ₂)
$18.32 \text{ mol Si} \times \frac{2 \text{ mol O}}{1 \text{ mol Si}} = 35.64 \text{ mol O}$	36.64 mol de O asociados al dióxido de silicio (SiO ₂)

Entonces la cantidad de oxígeno asociado a las películas es de 37.25 mol de oxígeno; el oxígeno restante se encuentra asociado a los otros elementos que en la naturaleza se encuentran normalmente en forma de óxidos. Dada su valencia más común, se hace la suposición de que el oxígeno restante está asociado a los óxidos presentados en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4 Asociación de oxígeno a otros elementos presentes en el tezontle

$2.52 \text{ mol Na} \times \frac{1 \text{ mol O}}{2 \text{ mol Na}} = 1.26 \text{ mol O}$	1.26 moles de O asociados al óxido de sodio (Na ₂ O)
$1.18 \text{ mol Mg} \times \frac{1 \text{ mol O}}{1 \text{ mol Mg}} = 1.18 \text{ mol O}$	1.18 mol de O asociados al óxido de magnesio (MgO)

Tabla 3.4 Asociación de oxígeno a otros elementos presentes en el tezontle

$6.33 \text{ mol Al} \times \frac{3 \text{ mol O}}{2 \text{ mol Al}} = 9.5 \text{ mol O}$	9.5 mol de O asociados al óxido de aluminio (Al_2O_3)
$0.96 \text{ mol K} \times \frac{1 \text{ mol O}}{2 \text{ mol K}} = 0.48 \text{ mol O}$	0.48 mol de O asociados al óxido de potasio (K_2O)
$5.28 \text{ mol Ca} \times \frac{1 \text{ mol O}}{1 \text{ mol Ca}} = 5.28 \text{ mol O}$	5.28 mol de O asociados al óxido de calcio (CaO)
$0.43 \text{ mol Cu} \times \frac{1 \text{ mol O}}{1 \text{ mol Cu}} = 0.43 \text{ mol O}$	0.43 mol de O asociados al óxido de cobre (CuO)
$1.98 \text{ mol Fe} \times \frac{3 \text{ mol O}}{2 \text{ mol Fe}} = 2.97 \text{ mol O}$	2.97 mol de O asociados al óxido de hierro (Fe_2O_3)

En este caso el oxígeno asociado al resto de los elementos es de 21.09 mol de oxígeno. Entonces al final dado el resultado obtenido experimentalmente de oxígeno contenido en una muestra triturada del material fotocatalítico creado se tiene:

$$\begin{aligned} \Delta \text{Oxígeno} &= 62.70 \text{ mol O} - 37.25 \text{ mol O}_{\text{películas}} - 21.09 \text{ mol O}_{\text{elementos}} \\ &= 4.35 \text{ mol O} \end{aligned} \quad \text{Ec. 3.2}$$

Como se observa en la ecuación 3.2, la composición molar encontrada para el oxígeno en la muestra triturada de material fotocatalítico es muy semejante a lo que teóricamente se esperaba encontrar para cada elemento. Los 4.35 mol de O que sobraron probablemente estén asociados a otros óxidos dado que el hierro y el cobre son elementos con más de una valencia, además de otros compuestos más complejos como silicatos entre otros. Este resultado da una idea de cómo los resultados experimentales son congruentes.

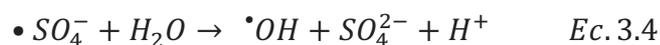
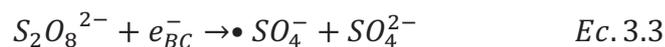
Debido a la forma en que fueron realizadas las películas, no se pudo determinar la cantidad de precursor utilizada para cada piedra de *tezontle* a recubrir. Sin embargo, lo que sí se pudo determinar fue el peso de las piedras antes y después de la aplicación y formación de las películas de TiO_2 , obteniendo 34.56 mg de TiO_2 por cada gramo de piedra de *tezontle* recubierta.

3.4 Degradación de TCS por fotocatalisis heterogénea en el reactor CPC a escala laboratorio

El primer bloque de experimentos evaluó el efecto de la presencia de persulfato de sodio sobre la degradación del TCS a un pH neutro fijo. El segundo bloque de experimentos consistió en evaluar el efecto del cambio del pH sobre la degradación del TCS en presencia de un oxidante como lo es el persulfato de sodio. Las condiciones experimentales fueron de 30 W/m² de irradiancia y una concentración inicial de TCS de 8 ± 2 mg/L en todos los casos.

3.4.1 Efecto de la presencia de un oxidante (Na₂S₂O₈)

El persulfato de sodio es un agente oxidante que aumenta la velocidad de reacción fotocatalítica porque reduce la probabilidad de recombinación del par hueco-electrón fotogenerado, genera radicales hidroxilo adicionales y produce radicales •SO₄ también fuertemente oxidantes¹²¹:



La captura de electrones en la banda de conducción (ecuación 3.2), y la generación de radicales hidroxilo adicionales es responsable del aumento de la velocidad de degradación del TCS. Puede apreciarse en el Gráfico 3.5 que en la fase oscura, cuando ocurre la adsorción del compuesto TCS en el catalizador, es cuando se presenta una importante disminución en su concentración, más que la disminución que pudiera darse en la fase oscura por el proceso de oxidación fotocatalítica.

Del Gráfico 3.5 se observa que debido a la presencia de persulfato aumenta la cantidad de TCS adsorbido comparado con la solución que no contiene dicho oxidante. Posteriormente en la fase luminosa, durante la oxidación fotocatalítica, la presencia de persulfato hace que la concentración de TCS disminuya en contraste con lo que sucede en ausencia del oxidante.

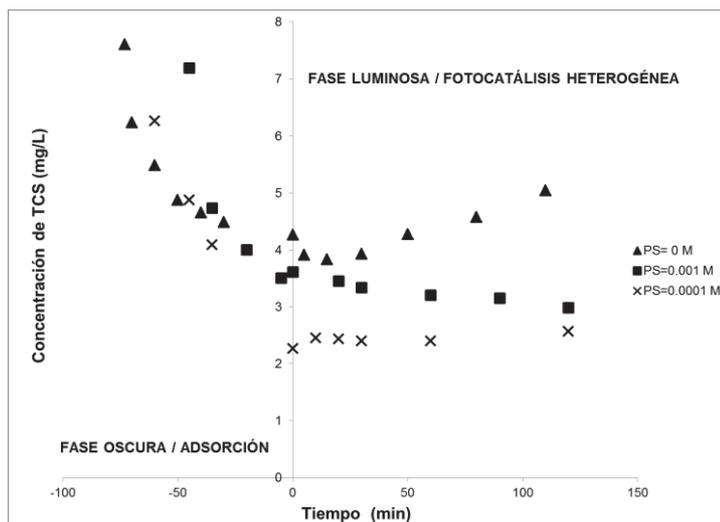


Gráfico 3.5 Efecto de la presencia del persulfato de sodio en la oxidación fotocatalítica de TCS. Concentración de TCS en función del tiempo a pH=7 para diferentes concentraciones de persulfato de sodio.

En el primer caso, en ausencia de oxidante, se observa la adsorción del contaminante durante la fase oscura, pero durante la fase luminosa se aprecia un aumento en la concentración de TCS. Este comportamiento se observa también en el proceso de fotólisis, y como se ha explicado anteriormente, esto se debe a que a una longitud de onda de 281.5 nm, además del TCS existen otros compuestos intermedios que se forman durante el proceso de oxidación fotocatalítica, por lo que no se puede asegurar que exista una remoción solamente de TCS sino que también la hubo de moléculas intermedias asociadas con la degradación de TCS, las cuáles son igualmente susceptibles de ser oxidadas hasta su forma más simple (CO_2 y agua).

Entonces lo que podría explicar este comportamiento es que se forman compuestos intermedios que interfieren con la lectura de datos de absorbancia de manera aditiva, lo que se interpreta como un aumento en la concentración de TCS. Se espera que este comportamiento después de un tiempo mayor se modifique al disminuir la concentración de TCS, debido a la oxidación fotocatalítica de los compuestos formados.

Para el caso en el que se tiene una concentración de persulfato de 0.0001 M, durante la fase luminosa, se presenta un comportamiento casi constante en la concentración de TCS, pero existen ligeros aumentos, comportamiento que ocurre por la misma razón que en el caso anterior. Por otra parte se alcanza el máximo grado de degradación de TCS con una mínima cantidad de persulfato.

Para el caso en el que existe una concentración de persulfato de 0.001 M, se favorece la oxidación fotocatalítica del TCS, al verse reducida la absorbancia de la solución acuosa conforme transcurre el tiempo de exposición a la radiación UVA, por la mayor cantidad de radicales formados, los cuales no solo son radicales hidroxilo sino también radicales sulfato.

Considerando que la oxidación por fotocatalisis del TCS sigue una cinética L-H simplificada a una de *pseudo* primer orden y que es una reacción irreversible, se tiene:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k\theta \quad \text{Ec. 3.5}$$

Esta expresión indica que la velocidad de reacción es igual al cambio de la concentración C de TCS presente en solución acuosa respecto al tiempo t y ésta es directamente proporcional a una constante de rapidez por la superficie cubierta del catalizador.

Según a la isoterma de Langmuir, la ecuación 3.5 quedaría como:

$$k\theta = k \left(\frac{KC}{1 + KC} \right) \quad (\text{Ec. 3.6})$$

Donde K es la constante de adsorción y k es la constante real de rapidez. Pero para soluciones diluidas ($C < 10^{-3}$ M), KC es mucho menor que 1, y la reacción entonces es de un aparente primer orden. Cabe mencionar que la concentración de TCS en todos los experimentos de 8 ± 2 mg/L es igual a $2.76 \cdot 10^{-5}$ M, por lo que esta suposición es válida en este caso. Entonces la ecuación de rapidez para la oxidación fotocatalítica de TCS queda como:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1 + KC} \approx kKC \approx k_{app}C \quad Ec. 3.7$$

Si se integra la ecuación anterior:

$$-\frac{dC}{dt} = k_{app}C \quad \rightarrow \quad -\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = k_{app} \int_0^t dt \quad \therefore$$

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_{app} * t \quad Ec. 3.8$$

La ecuación 3.8 se asemeja a la ecuación de una línea recta, de manera que si se grafica el tiempo en la coordenada x y $-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$ en la coordenada y , se obtendrá una pendiente cuyo valor será la constante de rapidez aparente, donde C es la concentración de TCS al tiempo t , y C_0 es la concentración de TCS inicial.

El Gráfico 3.6 muestra la obtención gráfica de estos valores para cada experimento realizado. Cabe resaltar que son los datos obtenidos durante la fase de fotocatalisis heterogénea solamente, es decir donde ocurre una reacción química de oxidación.

El valor obtenido de R^2 en cada caso expresa la relación existente entre las variables x y y , es decir que tanto se ve afectado el resultado en y al modificar x . Por consiguiente si el valor de R^2 es bajo, el modelo no es confiable porque no existe relación entre x y y , es decir los resultados predichos por el modelo o la expresión matemática simple no se asemejan a la realidad.

El propósito del Gráfico 3.6, es obtener una constante cinética para el proceso de oxidación fotocatalítica de TCS. Sin embargo de los 3 experimentos, solo uno presenta una correlación superior a 0.95, mientras que para los otros datos, el valor de R^2 es notablemente más bajo, además de que el posible valor de una constante de rapidez siempre es positivo en cualquier caso donde se consumen los reactivos y en este conjunto de pruebas sería negativo, razón por la que en suma no se puede decir que la cinética de degradación de TCS por oxidación fotocatalítica para los tiempos de reacción analizados, siga una cinética de tipo L-H, por la interferencia de

otros compuestos asociados a la degradación del TCS que no pudieron ser aislados de la lectura de datos.

Para el experimento donde la concentración de persulfato fue cero, se puede observar que durante los primeros 20 minutos de insolación existe un consumo de especies y a partir de este tiempo en adelante, se observa la formación de especies, fenómenos de los cuáles podría obtenerse una cinética de degradación y formación de especies. Dados los alcances de este trabajo, dichas cinéticas no fueron determinadas, pero es como se trata de explicar el comportamiento de los datos obtenidos.

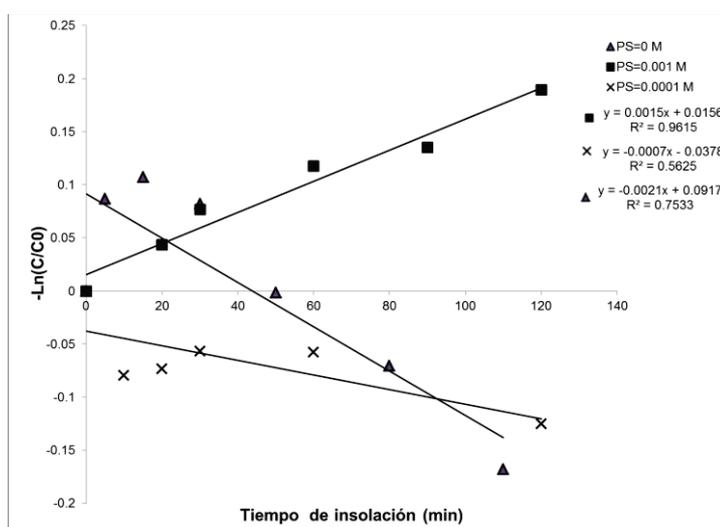


Gráfico 3.6 Gráfico de Langmuir-Hinshelwood de la oxidación fotocatalítica de TCS a pH=7 para diferentes concentraciones de persulfato.

En el Gráfico 3.7 se observa que una mayor remoción de TCS se alcanza durante la fase de adsorción. Durante el proceso fotocatalítico se alcanza el mismo porcentaje de remoción de TCS con una concentración de persulfato de sodio tanto de 0.001 como de 0.0001 M, lo cual indica que existe una cantidad de persulfato tal, que después de cierto punto incrementos en su concentración no incrementa la oxidación del TCS; es decir, por más radicales sulfato que haya, estos no intervendrán en el proceso fotocatalítico ya que éste se encontrará limitado por alguna otra variable.

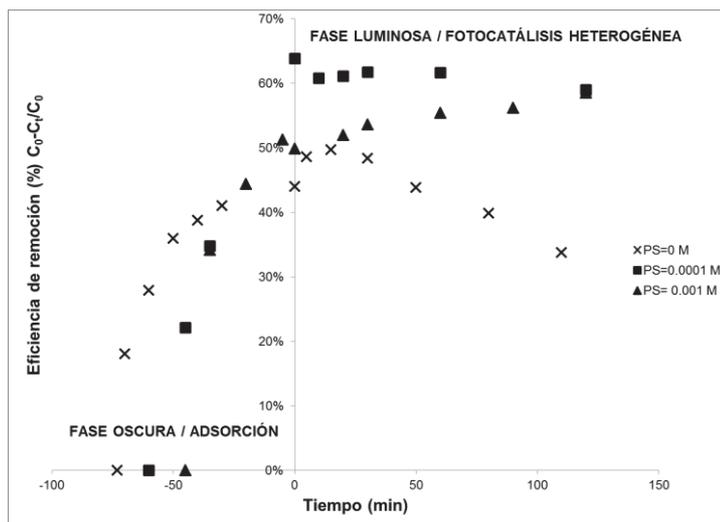


Gráfico 3.7 Eficiencia de remoción de TCS en función del tiempo a un pH=7 para diferentes concentraciones de persulfato de sodio

3.4.2 Efecto del pH en la remoción de TCS

Durante una hora, la solución de TCS permaneció agitada en oscuridad, por lo que en este tiempo se llevó a cabo primordialmente solo el proceso de adsorción sobre el material fotocatalítico. Como se observa en el Gráfico 3.8, en este periodo es donde se lleva a cabo una mayor reducción en la concentración de TCS en la solución como ocurrió en el experimento anterior al variar la cantidad de persulfato. Posteriormente el reactor a escala laboratorio es expuesto a la radiación UVA mediante lámparas dentro del simulador solar.

Se aprecia que un pH básico favorece la degradación de TCS, por lo que sería mejor usar un pH básico que uno neutro. Esto facilita las condiciones operacionales, por ejemplo, en el tratamiento de aguas residuales ya que su pH normalmente se encuentra entre 8 y 9, por lo que no se necesitarían de sustancias que modificarán este parámetro.

Este comportamiento se explica debido a la alteración en las cargas eléctricas del TCS y del TiO_2 que dependen del pH de la solución. El valor de pZc [esto es, que la superficie del TiO_2 se encuentra positivamente cargada en un medio ácido

($\text{pH} < \text{pZc}$), mientras que está negativamente cargada bajo condiciones alcalinas ($\text{pH} > \text{pZc}$) para el catalizador P25 de Degussa (70% anatasa; 30% rutilo) se encuentra a un pH de 6.5¹²¹. Se puede decir que para el TiO_2 obtenido por el método sol-gel en el presente trabajo, el pZc presenta un valor cercano a éste por la similitud en la composición de fases cristalinas.

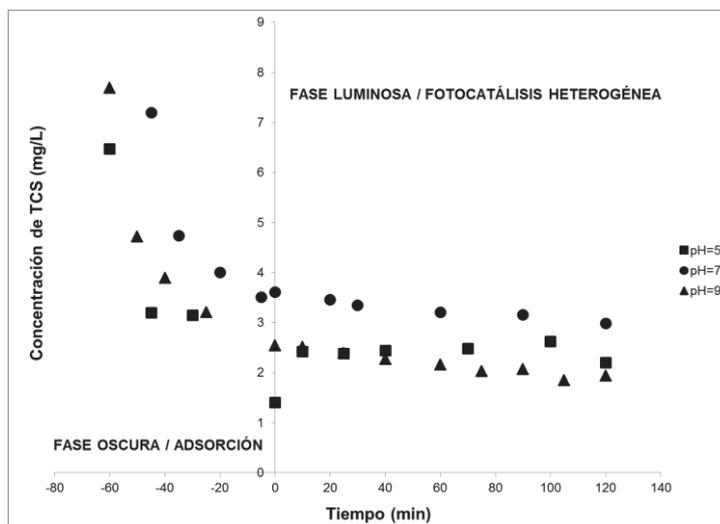


Gráfico 3.8 Efecto del pH en la oxidación fotocatalítica de TCS. Concentración de TCS en función del tiempo a una concentración de persulfato fija de 0.001M, para diferentes valores de pH

Dado el valor de pKa del TCS que es de 7.9, se puede decir que el antibacterial puede ser transformado en un anión de TCS en un medio básico ($\text{pH} > 7.9$), mientras que en medios ácidos, prevalece la molécula en su forma neutra de TCS ($\text{pH} < 7.9$).

Para que se puedan interpretar de una mejor manera estos datos y el fenómeno que se lleva a cabo, se calcularon las fracciones de TCS y de TCS aniónico (TCS^-) presentes en la solución acuosa. Para ello es conveniente conocer el estado de disociación de las especies ácido - base ordinarias en función del pH. Las gráficas que contienen estos datos permiten determinar cuál de las posibles especies predomina en un cierto pH¹¹⁷.

En la ecuación 3.9, C_a representa la concentración analítica, la cual es la concentración total de todas las especies que proceden del TCS:

$$C_a = [\text{TCS}] + [\text{TCS}^-] \quad \text{Ec. 3.9}$$

De la expresión para la constante de disociación del TCS, se tiene:

$$[TCS^-] = \frac{[TCS]K_a}{[H^+]} \quad \text{Ec. 3.10}$$

Sustituyendo en la ecuación 3.9 por la 3.10, se tiene:

$$C_a = [TCS] + \frac{[TCS]K_a}{[H^+]} \quad \text{Ec. 3.11}$$

$$C_a = [TCS] \left\{ 1 + \frac{K_a}{[H^+]} \right\} \quad \text{Ec. 3.12}$$

$$\frac{[TCS]}{C_a} = \frac{1}{1 + \frac{K_a}{[H^+]}} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} \quad \text{Ec. 3.13}$$

Donde $[TCS]/C_a$ es la fracción total del TCS presente en forma no disociada. Con un cálculo similar se ve que la fracción de TCS en la forma disociada está dada por:

$$\frac{[TCS^-]}{C_a} = \frac{K_a}{[H^+] + K_a} = 1 - \frac{[TCS]}{C_a} \quad \text{Ec. 3.14}$$

Con las ecuaciones anteriores se obtuvo la fracción de las especies de TCS a diferentes pH, con lo que se pudo construir el Gráfico 3.9.

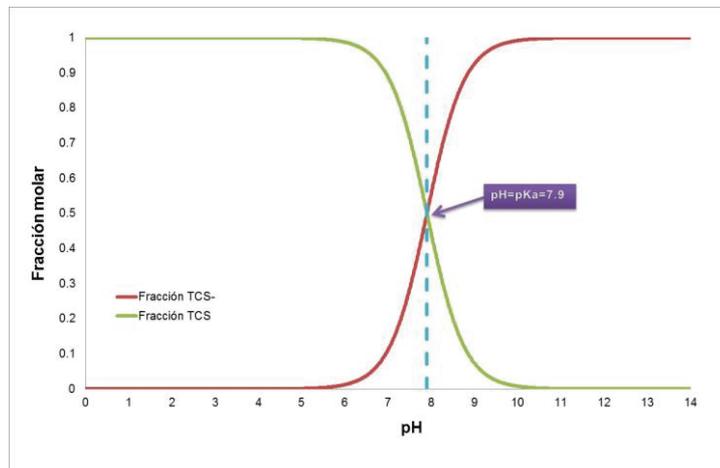


Gráfico 3.9 Prevalencia de especies de TCS respecto al pH

Del Gráfico 3.9 se puede apreciar que a un pH de 5, la forma que prevalece es la molécula de TCS neutra. Dicha apreciación puede corroborarse cuantitativamente

en la Tabla 3.5. A este pH, la superficie del catalizador se encuentra positivamente cargada por lo que no existe repulsión o atracción de cargas entre los compuestos, y se espera una adsorción del TCS neutro en el catalizador, y aún bajo estas condiciones se espera una oxidación del TCS, debido también a la presencia de una pequeña cantidad de TCS aniónico que tiene una fuerte interacción con el catalizador.

Tabla 3.5 Prevalencia de especies de TCS en función de los valores de pH usados en este trabajo		
pH	Presencia de especies de TCS en solución acuosa	
	TCS neutro (%)	TCS⁻ aniónico (%)
5	99.87	0.12
7	88.81	11.18
9	7.36	92.64

A un pH de 7 se observa que el TCS neutro nuevamente es el que prevalece de acuerdo a la Tabla 3.5. Para este caso la cantidad de TCS aniónico es superior a la encontrada a un pH de 5. Es así que se espera una mayor adsorción de TCS para un pH neutro que para uno ácido por la interacción entre el compuesto aniónico y el catalizador.

A un pH de 9, se observa que casi todo el TCS es transformado en su forma aniónica, pero en esta condición la superficie del catalizador está negativamente cargada. Aunque se esperaría una repulsión en las cargas, y en consiguiente no existiría una adsorción importante del TCS, debe recordarse que los valores de pH básicos incrementan la cantidad de radicales hidroxilos y esto en consecuencia aumenta la degradación del TCS en su forma neutra. Este comportamiento se aprecia mejor en el Gráfico 3.11.

Es así que la adsorción de TCS en TiO₂ es más efectiva en un pH ácido comparado con un pH neutro o básico. Sin embargo en la fase luminosa se observa una mayor degradación del TCS en un pH básico que a otros valores de pH, y esto se debe a la gran cantidad de radicales hidroxilo producidos por la naturaleza del

ambiente básico en el que se encuentra, lo que favorece la degradación del TCS, tanto en su forma aniónica como en su forma neutra.

Del Gráfico 3.10, se pretende obtener un valor de constante cinética. Sin embargo ocurre una situación similar a la de los experimentos llevados a cabo para determinar la influencia de la presencia de persulfato de sodio. Solo un experimento presenta un valor de R^2 mayor a 0.95, por lo que no se puede concluir que la cinética de degradación de TCS se ajuste a un modelo L-H.

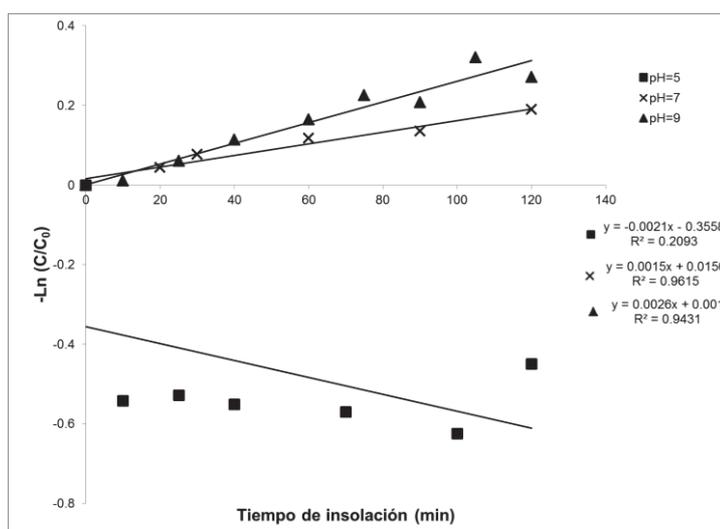


Gráfico 3.10 Gráfico de Langmuir-Hinshelwood para una concentración de persulfato fija de 0.001 M

La literatura indica que la cinética de degradación para el TCS sigue una cinética de *pseudo*-primer orden y que se ajusta a un modelo L-H^{29,30}; sin embargo, en este estudio, el no poder identificar todos los compuestos intermediarios formados por el proceso de oxidación fotocatalítica por no contar con técnicas analíticas más avanzadas como la espectrometría de masas, y el no poder medir la concentración de TCS individualmente, impidieron que los datos se ajustaran a un modelo cinético L-H de eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea.

En el Gráfico 3.11 se observa como el mayor porcentaje de remoción de TCS se alcanza en un pH básico de 9. Es más fácil observar en éste gráfico que en el 3.8, que la eficiencia fue mayor que en otros valores de pH, pero debe considerarse que la concentración inicial de TCS no fue exactamente la misma.

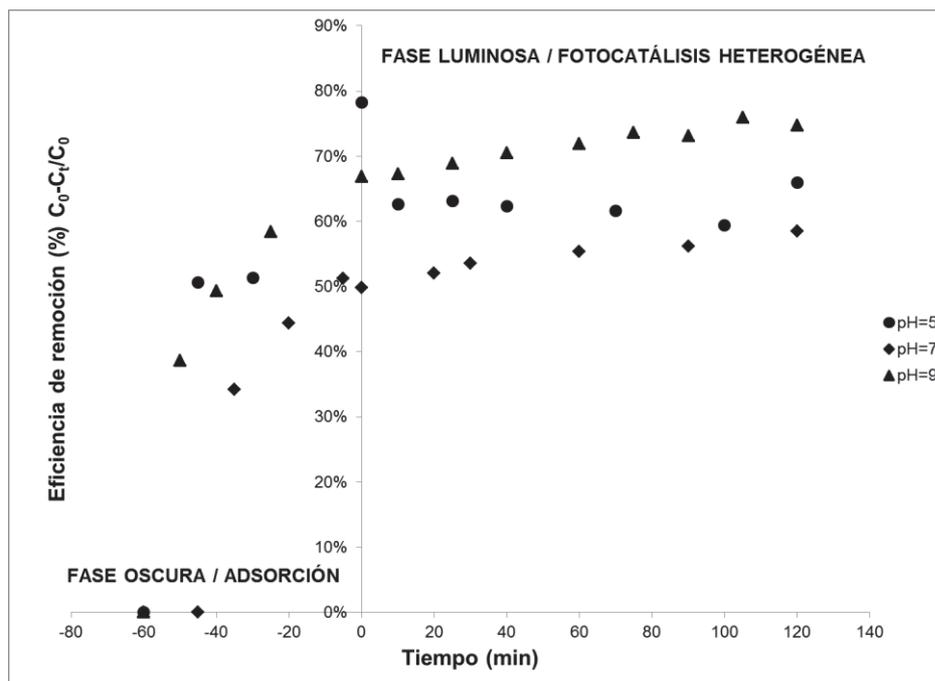


Gráfico 3.11 Eficiencia de remoción de TCS respecto al tiempo, a una concentración de persulfato de sodio fija de 0.001M para diferentes valores de pH

En la Tabla 3.6 se presenta un resumen de los experimentos realizados en el reactor a escala laboratorio.

Tabla 3.6 Oxidación fotocatalítica de TCS en el reactor a escala

Parámetros fijos	Variables Independientes	Remoción de TCS (%)
Persulfato inicial: 0.001 M	pH=5	66
	pH=7	59
	pH=9	75
pH inicial: 7	S ₂ O ₈ ⁻² : 0 M	34
	S ₂ O ₈ ⁻² : 0.001 M	59
	S ₂ O ₈ ⁻² : 0.0001 M	59

Se observa que la presencia de persulfato incrementa la eficiencia de remoción hasta 59% en un pH neutro. Cuando el persulfato no es usado, entonces le eficiencia decae hasta 33%, por lo que el persulfato hace la diferencia en la eficiencia.

En el caso del pH, se observa que hay un efecto en cuanto a la remoción de TCS si el medio es ácido o alcalino. Así, un pH incrementado a 9 en presencia de persulfato incrementa el porcentaje de remoción de TCS hasta 74%, por lo que una combinación de ambas condiciones (Persulfato: 0.001 M, pH=9), son las mejores condiciones experimentales determinadas para la eliminación del TCS.

Si bien el persulfato pudiera convertirse en un contaminante en el agua tratada, su uso es ventajoso además de que en muchos países (como México), los sulfatos no son considerados dentro de su legislación para la descarga de aguas residuales, así que estos podrían estar presentes en las aguas tratadas a bajas concentraciones.

Cabe mencionar que dado que el pH encontrado en las aguas residuales oscila entre 8 y 9 no sería necesario agregar químico alguno para modificarlo, ya que estas condiciones favorecerían la degradación del compuesto antibacterial.

3.5 Degradación de TCS por fotocátalisis heterogénea en el reactor piloto CPC

Para la realización de estos experimentos, la radiación UVA emitida es variable, así como el flujo de entrega de TCS, mientras que la concentración de TCS de 8 ± 2 mg/L y el pH de la solución a tratar (pH de agua corriente entre 7 y 8) se mantuvieron constantes. En este caso, el volumen a tratar fue de 21 L de solución de TCS. La caída de presión en todos los casos fue monitoreada presentando un comportamiento constante en todos los experimentos. Se presenta como una caída de presión relativa (caída de presión/presión inicial) de 50% aproximadamente.

3.5.1 Efecto del flujo en el proceso de oxidación fotocatalítica

Como se observa en el Gráfico 3.12, la concentración de TCS disminuye conforme transcurre el tiempo en cualquier flujo. Sin embargo el flujo más alto es el que favorece la remoción de TCS. Esto se debe a que un flujo turbulento facilita la transferencia de la molécula de TCS hacia el fotocatalizador y luego la remoción de los subproductos a la solución acuosa.

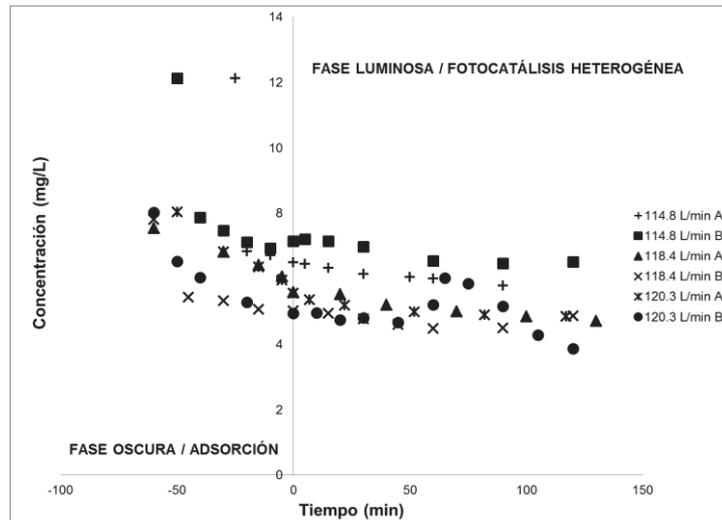


Gráfico 3.12 Efecto del flujo en la degradación del TCS. Concentración de TCS en función del tiempo.

En el Gráfico 3.13 se pretende obtener la constante de rapidez para la oxidación fotocatalítica de TCS en el reactor piloto. Sin embargo solo dos datos presentan un valor de R^2 superior a 0.95, por lo que no se puede concluir que la cinética de degradación de TCS por oxidación fotocatalítica siga una cinética de L-H del mismo modo en como ocurre con los experimentos anteriores en el reactor a escala. En la Tabla 3.7 se resumen los resultados obtenidos para cada corrida:

Tabla 3.7 Oxidación fotocatalítica de TCS en el reactor piloto CPC						
Flujo (L/min)	Corrida	Dosis de radiación UVA (kJ)	C_0 TCS (mg/L)	C_f TCS (mg/L)	R^2	Remoción de TCS (%)
114.8	A	186	12.1	5.8	0.98	52
114.8	B	156	12.1	6.5	0.85	46
118.4	A	379	7.6	4.7	0.97	38
118.4	B	380	7.8	4.8	0.20	38
120.3	A	349	8.0	4.8	0.85	40
120.3	B	N. D.	8.0	3.9	0.07	52

En el Gráfico 3.14 se observa que tanto en un flujo bajo de 114.8 L/min, como en uno alto de 120.3 L/min se alcanza el mayor porcentaje de remoción de TCS, siendo que éste aumenta con el tiempo de exposición a la radiación UVA.

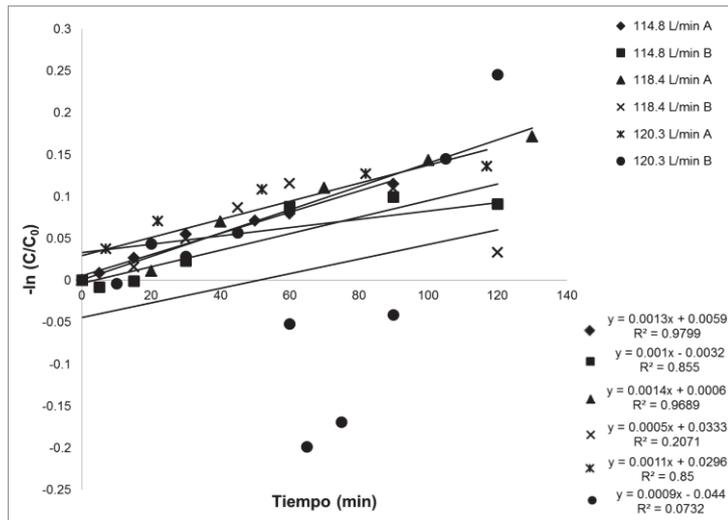


Gráfico 3.13 Gráfico de Langmuir-Hinshelwood para la degradación de TCS para diferentes flujos

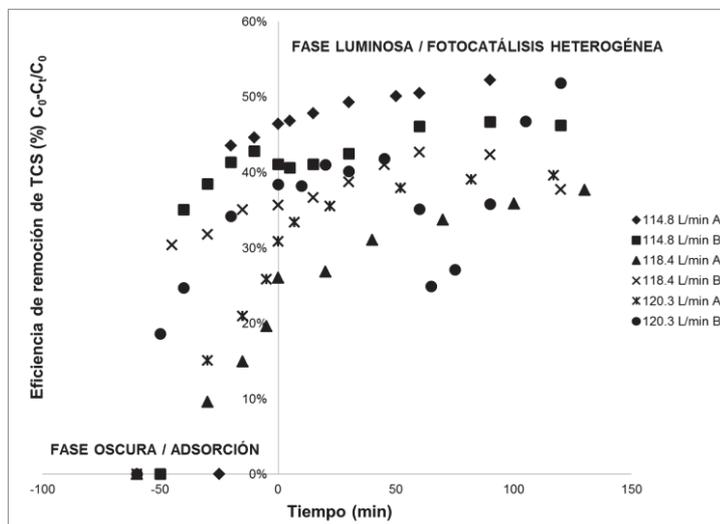


Gráfico 3.14 Eficiencia de remoción de TCS respecto al tiempo para diferentes flujos en el reactor piloto CPC

Para un flujo alto se espera una mayor remoción de TCS, el mismo resultado se obtuvo para un flujo bajo. Esto se debió en parte a la diferencia en la concentración inicial para cada experimento la cual fue para un flujo bajo (114.8L/min), 12 mg/L de TCS y para un flujo alto (120.3 L/min) fue de 8 mg/L. En las reacciones químicas con cinéticas de primer orden, una mayor cantidad de reactivo incrementa la velocidad de reacción. Conforme la concentración inicial de TCS disminuyó, la velocidad de reacción lo hizo. Es así que la velocidad a la que es degradado el TCS, depende de las condiciones iniciales.

Del mismo modo se espera que donde exista una mayor dosis de radiación UVA y un flujo turbulento, se presente una mayor remoción de TCS. Sin embargo factores como la variación en la concentración inicial, en la dosis de radiación UVA recibida y el tiempo de exposición a la luz solar, no permiten ver claramente esta tendencia para los experimentos realizados (Tabla 3.7).

3.5.2 Cantidad de radiación UV recibida

En este caso, los datos de radiación UV variaron según el día y la hora en la que se realizó el experimento. Los datos fueron tratados con el programa Origin® Pro 8 SRO v8.0724, mediante el cual se obtuvo el área bajo la curva de un gráfico entre tiempo e irradiancia UVA. El área tenía unidades de J/m^2 , la cual multiplicada por el área del reactor fotocatalítico solar tipo CPC de $1.71 m^2$, arrojó como resultado la dosis de radiación UVA recibida, como se muestra en la Tabla 3.8.

Tabla 3.8 Dosis de radiación UVA recibida para cada experimento			
Fecha de experimento	Flujo L/min	Tiempo de exposición a la radiación (min)	Dosis de radiación UVA kJ
A: 11 de mayo 2013	114.8	90	186
B: 15 de mayo 2013	114.8	120	156
A: 29 de mayo 2013	118.4	130	379
B: 2 de junio 2013	118.4	120	380
A: 19 de mayo 2013	120.3	120	349

En el Gráfico 3.15 se observa que conforme el caudal aumenta, la absorbancia de la solución y en consiguiente la concentración del TCS y las otras especies químicas que absorben a similar longitud de onda, disminuyó. Esta disminución fue más notable a dosis de energía UVA mayores y para un flujo de 118.4 L/min (en ambas corridas A y B) que es donde se obtuvo la mayor dosis de UVA.

Con esto se puede decir que la degradación del TCS es directamente proporcional a la dosis de energía UVA recibida y que por lo tanto ésta tiene una influencia importante en el proceso de oxidación fotocatalítica.

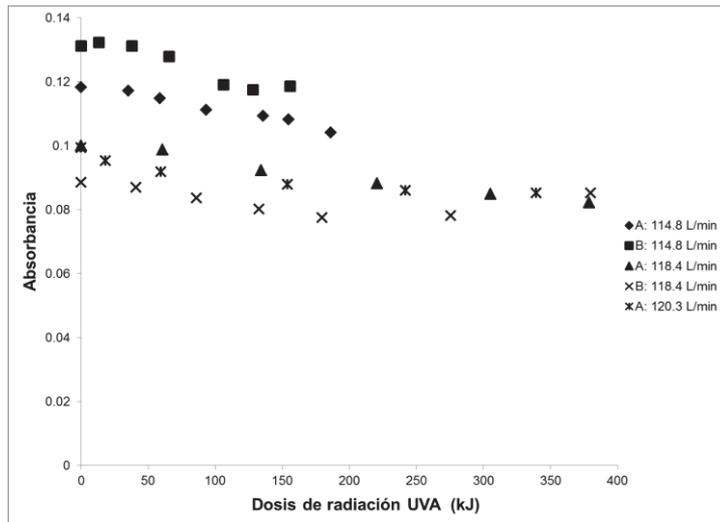


Gráfico 3.15 Absorbancia de TCS en función de la dosis de radiación UVA recibida para diferentes flujos

CAPITULO IV

Conclusiones

1. Fue posible utilizar al *tezontle* como un material de soporte, resistente para elaborar películas de TiO_2 mediante el proceso sol-gel, obteniendo por resultado partículas nanométricas de TiO_2 en la estructura porosa de la piedra.
2. El dióxido de titanio aplicado a las piedras de *tezontle* mostró actividad fotocatalítica; así este material pudo ser utilizado como medio de empaque para los reactores fotocatalíticos tipo CPC.
3. Mediante el proceso de fotólisis, no se logró eliminar triclosan y sus intermediarios de oxidación en un tiempo mínimo. Se requiere de un tiempo mayor a 2 horas para, además, oxidar los subproductos tóxicos generados, de los que se tiene conocimiento por referencias bibliográficas, ya que no fueron caracterizados en este estudio.
4. Las condiciones óptimas que permitieron una mayor degradación del triclosan en el reactor CPC a escala laboratorio empacado con el material fotocatalítico, fueron en presencia de persulfato (0.001 M) a un pH básico (pH=9), alcanzando una remoción de 75%.
5. Las mejores condiciones de operación para un reactor piloto tipo CPC empacado con material fotocatalítico fueron de un flujo de 120.3 L/min alcanzando una remoción de triclosan del 52% partiendo de una $C_0=8$ mg/L en

un tiempo de 2 horas. Aunque el mismo porcentaje de remoción se alcanza con el flujo de 114.8 L/min esto se debe al efecto de la concentración inicial de TCS, la cual fue mayor (12.12 mg/L) para este último flujo.

6. La dosis de energía UV recibida en el reactor piloto CPC influye directamente en la degradación del triclosan. A medida que ésta aumenta, la concentración del triclosan disminuye. Debido a la variación de este parámetro, el tiempo de residencia puede ser mayor o menor para alcanzar una remoción completa del contaminante.
7. Se recomienda el uso de esta tecnología para plantas pequeñas de tratamiento de aguas, como laboratorios escolares, donde el efluente a tratar se encuentre exento de residuos sólidos suspendidos, que contenga productos sintéticos o naturales orgánicos disueltos y que por su carácter perjudicial a la salud y al ambiente, deban ser removidos del mismo.
8. Se sugiere un estudio económico y ambiental para evaluar la posibilidad de usarse en plantas de tratamiento de aguas residuales donde tratan grandes cantidades de agua, ya que el uso de estas piedras fotocatalíticas, podría no resultar tan beneficioso económicamente debido al uso de precursores químicos y procesos como el calcinado a altas temperaturas, además del uso de energía eléctrica para impulsar el influente.

Anexo A

Técnicas utilizadas en el monitoreo de la oxidación fotocatalítica del TCS y caracterización del material fotocatalítico

Para un mejor entendimiento de la degradación de TCS por oxidación fotocatalítica, fue necesario el uso de equipos y técnicas que permitan analizar de manera cualitativa y cuantitativa los datos obtenidos. Los utilizados en este trabajo se explican a continuación.

Espectrofotometría para la cuantificación de TCS. Para la realización de todos los experimentos llevados a cabo en este estudio fue necesario el uso de un espectrofotómetro, mediante el cual se determinaba la concentración de TCS a lo largo del proceso de oxidación fotocatalítica.

Principio de funcionamiento de un espectrofotómetro. La espectrofotometría se basa en la capacidad que tienen las moléculas de absorber o emitir selectivamente ondas electromagnéticas de una longitud de onda específica, o mejor dicho, en un rango limitado del espectro de radiación electromagnética (Fig. 1).

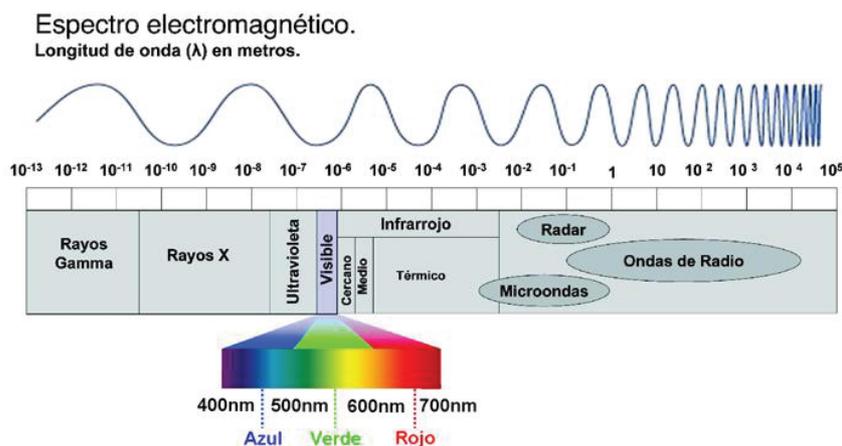


Figura 1. Espectro electromagnético

El principio básico de la espectrofotometría es que las propiedades de absorción de energía de las moléculas pueden ser usadas para medir la concentración de éstas en solución. Para la mayoría de las aplicaciones de laboratorio se utilizan longitudes de onda en el rango ultravioleta (200-400 nm), visible (400-700 nm) o el rojo cercano (700-800 nm).

Un espectrofotómetro, además de hacer lecturas a longitudes de onda (λ) fijas, nos permite hacer barridos, esto es hacer mediciones a distintas λ en una sola operación y presentar el resultado como un gráfico de la absorbancia contra λ .

Ley de Lambert-Beer. Si se hace incidir un haz de luz a través de una solución (Fig. 2) que contenga una especie absorbente (como lo es el TCS), de concentración c , contenida en una celda de longitud l (cm), el haz se atenúa de I_0 hasta I , donde I_0 e I es la cantidad de energía radiante que incide en el detector por unidad de superficie y por unidad de tiempo (intensidad de radiación)¹²³. La transmitancia T de la solución es la fracción de radiación incidente transmitida por la solución:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{Ec. 1}$$

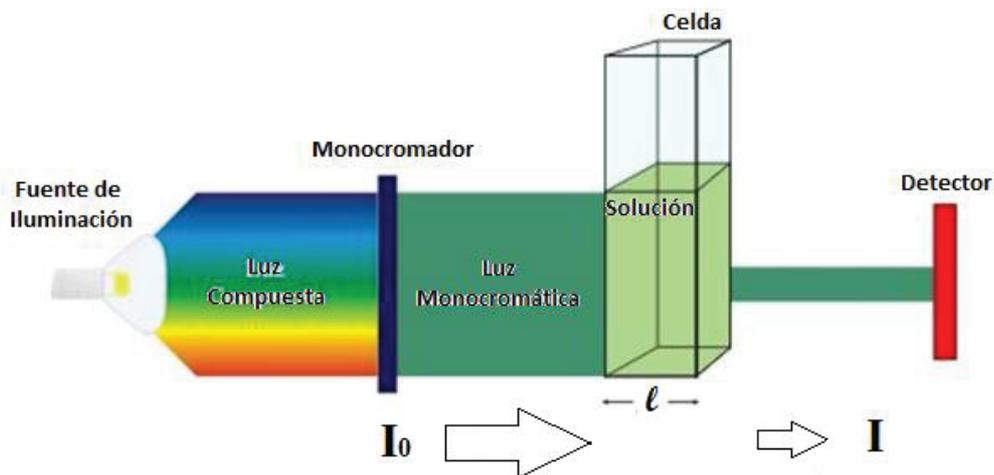


Figura 2. Esquema que representa la ley de Lambert-Beer.

Un haz de radiación monocromático paralelo de potencia I_0 choca de forma perpendicular contra la superficie de la celda. Después de atravesar una longitud l de material, que contiene n moléculas absorbentes, su potencia disminuye hasta un valor I como resultado de la absorción. La absorbancia A o densidad óptica de una solución se define por la ecuación 2:

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} \quad \text{Ec. 2}$$

La absorbancia es directamente proporcional a la longitud l que recorre la radiación a través de la solución y a la concentración de la especie absorbente. Como la longitud no varía y ϵ es una constante de proporcionalidad (constante de absorptividad), tenemos una relación lineal entre absorbancia y concentración.

Si se mide la absorbancia de una solución y conocemos el valor de ϵ y la longitud de la celda, se puede calcular la concentración c de la especie en la solución mediante la ecuación 3¹²³:

$$A = \epsilon \times l \times c \quad \text{Ec. 3}$$

Ya que la longitud de paso óptico de las celdas es generalmente de 1 cm, entonces la ecuación 3 despejada para c queda:

$$c = \frac{A}{\epsilon} \quad \text{Ec. 4}$$

Donde ϵ , es el coeficiente de extinción molar (específico para cada sustancia a una λ y en unas condiciones determinadas).

Puesto que comúnmente se desconoce el valor de ϵ , se procede a construir una curva patrón, midiendo la absorbancia de soluciones de concentración conocida, para que sobre ésta pueda interpolarse el valor de absorbancia de la solución problema y así determinar su concentración¹²⁴.

Difracción de rayos X. La cristalografía de rayos X es una técnica experimental para el estudio y análisis de materiales, basada en el fenómeno de difracción de los rayos X por sólidos en estado cristalino. Los rayos X interactúan

con los electrones que rodean los átomos por ser su longitud de onda del mismo orden de magnitud que el radio atómico. El haz de rayos X emergente tras esta interacción contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su camino. Los cristales gracias a su estructura periódica, dispersan elásticamente los haces de rayos X en ciertas direcciones y los amplifican por interferencia constructiva, originando un patrón de difracción¹²⁵.

Ley de Bragg. Un rayo difractado puede definirse como un rayo compuesto de un gran número de rayos dispersados que se refuerzan mutuamente. La difracción es, por tanto, esencialmente un fenómeno de dispersión. Los átomos dispersan la radiación incidente en todas direcciones, y en algunas direcciones los rayos dispersados estarán completamente en fase y por tanto se refuerzan para formar rayos difractados¹²⁶.

Los rayos dispersados estarán completamente en fase si esa diferencia de fase es igual a un número entero n de longitudes de onda λ :

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad \text{Ec. 5}$$

La ecuación 5 se conoce como la ley de Bragg y establece la condición esencial que debe cumplirse para que ocurra la difracción; n se denomina orden de difracción y debe ser un número entero consistente con $\text{sen}\theta$ menor o igual que 1.

Aplicación en el análisis de minerales. La cristalografía de rayos X se utiliza no solo para obtener estructuras desconocidas, sino también para determinar la composición de muestras de suelos o minerales, así como para la identificación de metales y otros elementos. Cada sustancia mineral forma cristales con una celda unidad y simetría determinada que resulta en un patrón de difracción característico. La difracción por el método de polvo es muy usada para este tipo de aplicaciones¹²⁵.

Las proporciones relativas de dos o más minerales presentes en una misma muestra se obtienen comparando las intensidades de sus respectivas líneas con aquellas muestras de composición conocida.

Microscopía electrónica de barrido. La microscopía electrónica de barrido es utilizada como una de las técnicas más versátiles en el estudio y análisis de las características microestructurales de objetos sólidos¹²⁷.

El microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscope), utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. Produce imágenes de alta resolución, lo cual significa que características espacialmente cercanas en la muestra, pueden ser examinadas a una alta magnificación¹²⁸.

El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) que permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en superficies¹²⁸.

Referencias

- 1 ONU/WWAP (Naciones Unidas/Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos). (2003). *1er Informe de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos en el Mundo: Agua para Todos, agua para la vida*. París, Nueva York y Oxford. UNESCO (Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura) y Berghahn Books.
- 2 BARCELÓ D., López de Alda M. (2007). Contaminación y calidad química del agua: *El problema de los contaminantes emergentes*. En: Panel Científico-Técnico de seguimiento de la política de aguas. Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales-CSIC. Barcelona.
- 3 Water: Contaminants of Emerging Concern [En línea]. *EPA United States Environmental Protection Agency*, 28 mayo 2012. [Consulta: 23 julio 2013]. Disponible en: <http://water.epa.gov/scitech/cec/>
- 4 Emerging contaminants in the environment [En línea]. *USGS Toxic Substances Hydrology Program*, [Consulta: 23 julio 2013] Disponible en: <http://toxics.usgs.gov/regional/emc/>
- 5 GIL, M., Soto, A., Usma, J., Gutiérrez, O. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción+Limpia*, 7(2), 52-73.
- 6 BECERRIL-BRAVO, J. (2009). Contaminantes emergentes en el agua. *Revista Digital Universitaria*, 10(8), 1-7.
- 7 ANDREOZZI, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53, 51-59.
- 8 RAMÍREZ F. El agua potable. [En línea], 18 noviembre 2013. [Consulta: 24 julio 2013]. Disponible en: http://www.elaguapotable.com/calidad_del_agua.htm
- 9 Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.
- 10 Norma Oficial Mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal.
- 11 Norma Oficial Mexicana NOM-003-SEMARNAT-1997 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público.
- 12 Norma Oficial Mexicana NOM-014-CONAGUA-2003, Requisitos para la recarga artificial de acuíferos con agua residual tratada.
- 13 SIEMENS, J., Huschek, G., Siebe, C., Kaupenjohann, M. (2008) Concentrations and mobility of human pharmaceuticals in the world's largest wastewater irrigation system, México City-Mezquital Valley. *Water Research*, 42, 2124-2134

- 14 DURÁN ÁLVAREZ, J. (2009). *Cuantificación de doce contaminantes emergentes, provenientes del agua residual empleada para riego, en suelos del distrito de riego 03 "Tula" Hidalgo*. Tesis de Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México.
- 15 METCALFE, C., Beddows, P., Bouchot, G., Metcalfe, T., Li, H., Lavieren, H. (2011). Contaminants in the coastal karst aquifer system along the Caribbean coast of the Yucatan Peninsula, Mexico. *Environmental Pollution*, 159, 991-997.
- 16 Endocrine Disruptors [En línea]. *NIEHS National Institute of Environmental Health Sciences - Your Environment. Your Health*. [Consulta 19 agosto 2013] Disponible en: <http://www.niehs.nih.gov/health/topics/agents/endocrine/>
- 17 THOMPSON, A., Griffin, P., Stuetz, R., Cartmell, E. (2005). The fate and removal of triclosan during wastewater treatment. *Water Environment Research*, 77, 63-67.
- 18 NORRIS, D., Vajda, A. (2007). Endocrine active chemicals (EACs) in wastewater: Effects on health of wildlife and humans. *Water Resources Impact: Contaminants of emerging concern*. AWRA American Water Resources Association, 9(3), 15-16.
- 19 STASINAKIS, A., Gatidou, G., Mamais, D., Thomaidis, N., Lekkas, T. (2008). Occurrence and fate of endocrine disrupters in greek sewage treatment plants. *Water Research*, 42, 1796-1804.
- 20 SCBWMI Emerging Contaminants Workgroup, *Environmental Emergence of Triclosan*. Watershed Management Initiative (2006)
- 21 TAN, L., Nielsen, N., Young, D., Trizna, Z. (2002). Use of antimicrobial agents in consumer products. *Archives of dermatology*, 138(8), 1082.
- 22 SANZI-CORTEZ, F., Seabra-Pereira, C., Ramos-Santos, A., Cesar, A., Brasil-Choueri, R., Martini, G., Bohrer-Moreli, M. (2012). Biological effects of environmentally relevant concentrations of the pharmaceutical Triclosan in the marine mussel *Perna perna* (Linnaeus, 17). *Environmental Pollution*, 168, 145-150.
- 23 McAVOY, D., Schatowitz, B., Jacob, M., Hauk, A., Eckhoff, W. (2002). Measurement of triclosan in wastewater treatment systems. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 21, 1323-1329.
- 24 SILVA, A., Nogueira, J. (2008). New approach on trace analysis of triclosan in personal care products, biological and environmental matrices. *Talanta*, 74, 1498-1504.
- 25 Directorate General for Health and Consumers. Opinion on triclosan. Scientific Committee on Consumer Products. 2009 [En línea]. European Commission Health & Consumer Protection. [Consulta 30 agosto 2013] Disponible en: http://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/04_sccp/docs/sccp_o_073.pdf
- 26 Irgasano. Hoja técnica de seguridad del material. 2012 [En línea]. SIGMA-ALDRICH. [Consulta 15 marzo 2013] Disponible en: <http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=MX&language=es&productNumber=72779&brand=SIGMA&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Fsigma%2F72779%3Flang%3Des>

- 27 PETROVIC, M., Barceló, D. (2007). LC-MS for identifying photodegradation products of pharmaceuticals in the environment. *Trends in Analytical Chemistry*, 26(6), 486-493.
- 28 FERRER, I., Mezcuca, M., Gómez, M., Thurman, E., Aguera, A., Hernando, M., Fernández-Alba, A. (2004). Liquid chromatography/time-of-flight mass spectrometric analyses for the elucidation of the photodegradation products of triclosan in wastewater samples. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 18, 443-450.
- 29 SON, H.-S., Choi, S.-B., Zoh, K.-D., Khan, E. (2007). Effects of ultraviolet intensity and wavelength on the photolysis of triclosan. *Water Science & Technology*, 55(1-2), 209-216.
- 30 SON, H.-S., Ko, G., Zoh, K.-D. (2009). Kinetics and mechanism of photolysis and TiO₂ photocatalysis of triclosan. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 954-960.
- 31 LI, X., Ying, G.-G., Zhao, J.-L., Chen, Z.-F., Lai, H.-J., Su, H.-C. (2013). 4-Nonylphenol, bisphenol-A and triclosan levels in human urine of children and students in China, and the effects of drinking these bottled materials on the levels. *Environment International*, 52, 81-86.
- 32 ALLMYR, M., Harden, F., Toms, L., Mueller, J., McLachlan, M., Adolfsson-Erici, M., Sandborgh-Englund, G. (2008). The influence of age and gender on triclosan concentrations in Australian human blood serum. *Science of the total environment*, 393, 162-167.
- 33 ALLMYR, M., Adolfsson-Erici, M., McLachlan, M., Sandborgh-Englund, G. (2006). Triclosan in plasma and milk from Swedish nursing mothers and their exposure via personal care products. *Science of the total environment*, 372, 87-93.
- 34 CALAFAT, A., Ye, X., Wong, L.-Y., Reidy, J., Needham, L. (2008). Urinary concentrations of triclosan in the U.S. population: 2003-2004. *Environ Health Perspect*, 116(3), 303-307.
- 35 HONKISZ, E., Zieba-Przybylska, D., Wojtowicz, A. (2012). The effect of triclosan on hormone secretion and viability of human choriocarcinoma JEG-3 cells. *Reproductive Toxicology*, 34, 385-392.
- 36 VELDHOEN, N., Skirrow, R., Osachoff, H., Wigmore, H., Clapson, D., Gunderson, M., Van Aggelen, G., Helbing, C. (2006). The bactericidal agent triclosan modulates thyroid hormone-associated gene expression and disrupts postembryonic anuran development. *Aquatic Toxicology*, 80, 217-227.
- 37 RÜDEL, H., Böhmer, W., Müller, M., Fliedner, A., Ricking, M., Teubner, D., Schröter-Kermani, C. (2013). Retrospective study of triclosan and methyl-triclosan residues in fish and suspended particulate matter: Results from the German Environmental Specimen Bank. *Chemosphere*, 91, 1517-1524.
- 38 CARR, J., Patiño, R. (2011). The hypothalamus-pituitary-thyroid axis in teleosts and amphibians: Endocrine disruption and its consequences to natural populations. *General and Comparative Endocrinology*, 170, 299-312.
- 39 URBANO, T., Lodeiros, C., De Donato, M., Acosta, V., Arrieche, D., Núñez, M., Himmelman, J. (2005). Crecimiento y supervivencia de los mejillones *Perna perna*, *Perna viridis* y de un morfotipo indefinido bajo cultivo suspendido. *Ciencias Marinas*, 31(3), 517-528.

- 40 RICART, M., Guasch, H., Alberch, M., Barceló, D., Bonnineau, C., Geiszinger, A., La Farré, M., Ferrer, J., Ricciardi, F., Romani, A., Morin, S., Proia, L., Sala, L., Sureda, D., Sabater S. (2010). Triclosan persistence through wastewater treatment plants and its potential toxic effects on river biofilm. *Aquatic Toxicology*, 100, 346-353.
- 41 GIBSON, R., Becerril-Bravo, E., Silva-Castro, V., Jimenez, B. (2007). Determination of acidic pharmaceuticals and potential endocrine disrupting compounds in wastewaters and spring waters by selective elution and analysis by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1169, 31-39.
- 42 RAMASWAMY, B., Shanmugam, G., Velu, G., Rengarajan, B., Joakim-Larsson, D. (2011). GC-MS analysis and ecotoxicological risk assessment of triclosan, carbamazepine and parabens in Indian rivers. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 1586-1593.
- 43 XIE, Z., Ebinghaus, R., Flöser, G., Caba, A., Ruck, W. (2008). Occurrence and distribution of triclosan in the German Bight (North Sea). *Environmental Pollution*, 156, 1190-1195.
- 44 ZHAO, J-L., Ying, G-G., Liu, Y-S., Chen, F., Yang, J-F., Wang, L. (2010). Occurrence and risks of triclosan and triclocarban in the Pearl River system, South China: From source to the receiving environment. *Journal of Hazardous Materials*, 179, 215-222.
- 45 WU, J.L., Pak Lam, N., Martens, D., Kettrup, A., Cai, Z. (2007). Triclosan determination in water related to wastewater treatment. *Talanta*, 72, 1650-1654.
- 46 YING, G-G., Kookana, R. (2007). Triclosan in wastewaters and biosolids from Australian wastewater treatment plant. *Environmental International*, 33, 199-205.
- 47 ZHANG, S., Zhang, Q., Darisaw, S., Ehie, O., Wang, G., (2007). Simultaneous quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs), and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Mississippi river water, in New Orleans, Louisiana, USA. *Chemosphere*, 66, 1057-1069.
- 48 SABALIUNAS, D., Webb, S., Hauk, A., Jacob, M., Eckhoff, W. (2003). Environmental fate of triclosan in the river Aire basin, UK. *Water Research*, 37, 3145-3154.
- 49 LI, X., Ying, G-G, Su, H-C., Yang, X-B., Wang, L. (2010). Simultaneous determination and assessment of 4-nonylphenol, bisphenol A and triclosan in tap water, bottled water and baby bottles. *Environment International*, 36, 557-562.
- 50 BENOTTI, M., Trenholm, R., Vanderford, B., Holady, J., Stanford, B., Snyder, S. (2009). Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in U.S. drinking water. *Environmental Science Technology*, 43, 597-603.
- 51 WALTMAN, E., Venables, B., Waller, W. (2006). Triclosan in a north Texas wastewater treatment plant and the influent and effluent of an experimental constructed wetland. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 25(2), 367-372.
- 52 BUTH, J., Ross, M., McNeill, K., Arnold, W. (2011). Removal and formation of chlorinated triclosan derivatives in wastewater treatment plants using chlorine and UV disinfection. *Chemosphere*, 84, 1238-1243.

- 53 BESTER, K. (2003). Triclosan in a sewage treatment process – balances and monitoring data. *Water Research*, 37, 3891-3896.
- 54 Sistema Nacional de Información del agua (SINA) [En línea] *Comisión Nacional del Agua*. 2012. [Consulta: 13 agosto 2013] Disponible en: <http://www.conagua.gob.mx/Contenido.aspx?n1=3&n2=60&n3=60>
- 55 Programa Nacional Hídrico 2007-2012 [En línea] *Comisión Nacional del Agua*. 2012. [Consulta: 13 agosto 2013] Disponible en: <http://www.conagua.gob.mx/Contenido.aspx?n1=1&n2=28>
- 56 TRATAMIENTO DE AGUAS [En línea] *IBASA* [Consulta: 13 agosto 2013] Disponible en: <http://www.tratamientodeaguas.org.mx/>
- 57 Planta de tratamiento de aguas residuales Atotonilco [En línea] *SEMARNAT-CONAGUA*, 2012. [Consulta: 13 agosto 2013] Disponible en: www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Publicaciones/Publicaciones/SGAPDS-19-11.pdf
- 58 Fases del proceso de depuración en el tratamiento de aguas residuales. [En línea]. *FONDO PARA LA COMUNICACIÓN Y LA EDUCACIÓN AMBIENTAL A. C.* [Consulta 13 agosto 2013] Disponible en: http://www.agua.org.mx/h2o/index.php?option=com_content&view=article&id=2809:fases-del-proceso-de-depuracion-en-el-tratamiento-de-aguas-residuales&catid=51:tratamiento-de-aguas&Itemid=84
- 59 MANAHAN, S. (2010). *Environmental Chemistry*. (7ª ed.) Florida: CRC Press, pp. 232-236.
- 60 ANGELES DE LA CRUZ, L. (2012). *Síntesis y caracterización de películas de TiO₂ porosas para fotocatalisis heterogénea*. Tesis de licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México.
- 61 *Filtración de aguas residuales con contaminantes recalcitrantes para remoción de macronutrientes*. [En línea] Instituto Mexicano de Tecnología del Agua 2012. [Consulta 30 agosto 2013] Disponible en: http://www.imta.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=823&Itemid=87
- 62 LITTER, M. (2005). *Tecnologías avanzadas de oxidación: tecnologías solares*. En: Simposio “El Desafío de la provisión de Agua Potable: Tecnologías para la Región Latinoamérica” Solar Safe Water: 73-90 . Puerto Iguazú, Argentina: CIEMAT
- 63 QUIROZ, M., Bandala, E., Martínez-Huitle, C. (2011). Advanced oxidations processes (AOPs) for removal of pesticides from aqueous media. *Pesticides-Formulations, Effects, Fate*, 685-730.
- 64 HERRMANN, J.-M. (2010). Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99, 461-468.
- 65 MALDONADO-RUBIO, M. (2000). *Descontaminación de aguas de lavado de envases de plaguicidas mediante fotocatalisis solar*. Tesis de doctorado. Universidad de Almería.
- 66 MALATO, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147, 1-59.
- 67 RODRÍGUEZ, J., Candal, R., Solís, J., Estrada, W., Blesa, M. (2005). *El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones*. En: Simposio “El Desafío de la provisión de Agua Potable:

- Tecnologías para la Región Latinoamérica” Solar Safe Water: 135-152. Puerto Iguazú, Argentina: CIEMAT
- 68 PEY-CLEMENTE J. (2008). *Aplicación de procesos de oxidación avanzada (fotocatálisis solar) para tratamiento y reutilización de efluentes textiles*. Tesis de licenciatura. Universidad Politécnica de Valencia.
- 69 HERRMANN, J-M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53, 115-129.
- 70 MORALES-MEJÍA, J., Almanza, R. (2011). *Desarrollo de películas gruesas de dióxido de titanio para la oxidación fotocatalítica solar de contaminantes*. [En línea] Instituto de Ingeniería UNAM. [Consulta 20 agosto 2013] Disponible en: <http://www.iingen.unam.mx/esmx/BancoDeInformacion/BancodelImagenes/Documents/DesarrolloPelículasDioxidoTitanio.pdf>
- 71 BLANCO-GÁLVEZ J. (2002). *Desarrollo de colectores solares CPC para aplicaciones fotoquímicas de degradación de contaminantes persistentes en el agua*. Tesis doctoral. Universidad de Almería.
- 72 VILLASEÑOR FICA J. (2001). Reducción de Cromo (VI) por Catálisis Fotoasistida. Problemas Ambientales con soluciones catalíticas [En línea] *Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo CYTED* [Consulta: 22 de noviembre de 2013] Disponible en: <http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/MonografiasTeneria/capituloviii.pdf>
- 73 KLIMOVA-BERESTNEVA T. E., (octubre 2011) “*Catálisis I*” Facultad de química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, D. F.
- 74 PICHAT, P. (2013) Photocatalysis and Water Purification. *From Fundamentals to Recent Applications*. John Wiley & Sons pp. 79-82
- 75 CARBALLO-SUÁREZ L. M. (2002). *Introducción a la catálisis heterogénea*. Bogotá: Unidad de Publicaciones, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia.
- 76 MORALES MEJÍA, J. C. (2014) *Uso de colectores solares para la remoción fotocatalítica de disruptores endócrinos presentes en agua contaminada*. Tesis de doctorado. Universidad Nacional Autónoma de México.
- 77 MORALES MEJÍA, J-C., Almanza R. (2010). *Degradación fotocatalítica de azul de metileno con el uso de vidrio con película nanoscópica de dióxido de titanio*. En: IV Conferencia Latinoamericana de Energía Solar y XVII Simposio Peruano de Energía Solar, Cusco 1-5.11.2010.
- 78 HERRMANN J. M., (2005). *Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea*. En: Simposio “El Desafío de la provisión de Agua Potable: Tecnologías para la Región Latinoamérica” Solar Safe Water: 153-170. Puerto Iguazú, Argentina: CIEMAT
- 79 CARP, O., Huisman, C., Reller, A. (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, 32, 33–177.
- 80 AO, Y., Xu, J., Fu, D., Yuan, C. (2008). A simple route for the preparation of anatase titania-coated magnetic porous carbons with enhanced photocatalytic activity. *Carbon*, 46, 596-603.

- 81 ZHANG, Y., Crittenden, J., Hand, D. (1994). The solar photocatalytic decontamination of water. *Chemistry & Industry*, 18, 714-717.
- 82 NYAMUKAMBA, P. (2011). *Preparation of photocatalytic TiO₂ nanoparticles immobilized on carbon nanofibres for water purification*. Tesis de maestría. University of Forth Hare.
- 83 SUWANCHAWALIT, C., Wongnawa, S. (2010). Triblock copolymer-templated synthesis of porous TiO₂ and its photocatalytic activity. *Journal of Nanoparticle Research*, 12, 2895-2906.
- 84 VENKATA SUBBA RAO, K., Rachel, A., Subrahmanyam, M., Boule, P. (2003). Immobilization of TiO₂ on pumice stone for the photocatalytic degradation of dyes and dye industry pollutants. *Applied Catalysis B: Environmental*, 46, 77-85.
- 85 BLANCO GÁLVEZ J., (2005) *El reactor solar fotocatalítico: estado del arte*. En: Simposio "El Desafío de la provisión de Agua Potable: Tecnologías para la Región Latinoamérica" Solar Safe Water: 277-302. Puerto Iguazú, Argentina: CIEMAT.
- 86 PINHO, L., Elhaddad, F., Facio, D., Mosquera, M. (2013). A novel TiO₂-SiO₂ nanocomposite converts a very friable stone into a self-cleaning building material. *Applied Surface Science*, 275, 389-396.
- 87 Agregados/Tezontle [En línea] Materiales para la construcción, FERREX [Consulta: 24 enero 2014] Disponible en: <http://www.materialesdeconstruccion.com.mx/materiales-tezontle.php>
- 88 YAÑEZ-OCAMPO, G., Sánchez-Salinas, E., Jiménez-Tobon, G., Penninckx, M., Ortiz-Hernández, M. (2009). Removal of two organophosphate pesticides by a bacterial consortium immobilized in alginate or tezontle. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 1554-1561.
- 89 YAÑEZ-OCAMPO, G., Sánchez-Salinas, E., Ortiz-Hernández M. L. (2011). Removal of methyl parathion and tetrachlorvinphos by a bacterial consortium immobilized on tezontle-packed up-flow reactor. *Biodegradation*, 22, 1203-1213.
- 90 REYEZ-LUZ, M. I., et. al. (2011) Remoción de fósforo de aguas residuales en un sistema de humedales artificiales a escala laboratorio. *Revista Latinoamericana el Ambiente y las Ciencias*, 2(4), 16-33.
- 91 GONZÁLEZ MARTÍNEZ, S., MILLÁN SALAZAR, T. C., GONZÁLEZ BARCELÓ, Ó. (2010). Filtración aerada de aguas residuales municipales utilizando un medio filtrante de bajo costo. *Revista AIDIS*, 3(1), 132-144.
- 92 What is a pyroclastic rock? [En línea] wiseGEEK Clear answers for common questions, [Consulta: 24 enero 2014] Disponible en: <http://www.wisegeek.com/what-is-a-pyroclastic-rock.htm>
- 93 Geología en canarias. [En línea] GEVIC Naturaleza y cultura, [Consulta: 24 enero 2014] Disponible en: http://www.gevic.net/info/contenidos/mostrar_contenidos.php?idcat=27&idcap=201&idcon=727
- 94 PONCE LIRA, B., Ortiz Polo, A., Otazo Sánchez, E. M., Reguera Ruiz, E., Acevedo Sandoval, O. A., Prieto García, F., González Ramírez, C. A. (2013). Physical characterization of an extensive volcanic rock in México: "red tezontle" from Cerro de la Cruz, in Tlahuelilpan, Hidalgo. *Acta Universitaria, Universidad de Guanajuato*. 23, 9-16.

- 95 VEGA, E., Mugica, V., Reyes, E., Sánchez, G., Chow, J. C., Watson, J. G. (2001) Composition of fugitive dust emitters in México City. *Atmospheric Environment*, 35, 4033-4039.
- 96 LÓPEZ-MUÑOZ, B., Durán-Blanco, J., Iturbe-García, J., Olguín-Gutiérrez, M. (2009). Uranium sorption on "Tezontle" volcanic rock. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 53(4), 239-242.
- 97 OCHOA, Y., Ortegón, Y., Rodríguez-Páez, J. E. (2010) Síntesis de TiO₂, fase anatasa, por el método sol-gel: estudio del efecto de la presencia de AcacH en el sistema. *Revista Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquía*, 52, 29-40.
- 98 ALMANZA, Rafael et al. (2013) Ingeniería de la energía solar para la sustentabilidad. Serie Investigación y desarrollo. *Instituto de Ingeniería UNAM: México*. Cap. 3, 51-105.
- 99 RAMÍREZ-PALMA, M., Huirache-Acuña, R., Espinosa-Acosta, G., Hernández-Padrón, G. (2010) Estado del arte del proceso sol-gel en México. *Ciencia Ergo Sum*, 17(2), 183-188
- 100 LÓPEZ-MUÑOZ, B., Durán-Blanco, J., Iturbe-García, J., Olguín-Gutiérrez, M. (2009). Uranium sorption on "Tezontle" volcanic rock. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 53(4), 239-242.
- 101 NOVOTNA P., Krysa J., Maixner J., Kluson P., Novak P. (2010). Photocatalytic activity of sol-gel TiO₂ thin films deposited on soda lime glass and soda lime glass precoated with a SiO₂ layer. *Surface & Coatings Technology*, 204, 2570-2575.
- 102 SALGADO TRÁNSITO, I. (2007). *Diseño de colectores solares parabólico compuesto para estudios de fotocatalisis heterogénea*. Tesis de maestría. Universidad Nacional Autónoma de México.
- 103 DURÁN, A., Monteagudo, J., San Martín, I., Aguirre, M. (2010). Decontamination of industrial cyanide-containing water in a solar CPC pilot plant. *Solar Energy*, 84, 1193-1200.
- 104 BAUM, H., Gordon, J. (1984). Technical Note: Geometric characteristics of ideal nonimaging (CPC) solar collectors with cylindrical absorber. *Solar Energy*, 33(5), 455-458.
- 105 ALPHONSE, P., Varghese, A. & Tendero, C. (2010) Stable hydrosols for TiO₂ coatings. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 56(3), 250-263
- 106 VORKAPIC D., Matsoukas, T., (1998) Effect of the temperature and alcohol in the preparation of titania nanoparticles from alkoxides. *Journal of the American Ceramic Society*, 81(11), 2815-2820.
- 107 GUZMÁN, A., Fernández, A., & Rodríguez, J. (2007). Estudio de las reacciones de hidrólisis y condensación del titanio en presencia de acetilacetona. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 31(121), 529-536.
- 108 RODRÍGUEZ PÁEZ, J. E., Mafla, A., Andrade, G., & Durán, A., (2004) Modificación química del precursor tánico para obtener soles estables de sílice-titania: uso de acetilacetona. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 43(1), 53-55.
- 109 LIM, C-S., Ryu, J-H., Kim, D-H., Cho, S-Y. & Oh, W-C. (2010) Reaction morphology and the effect of pH on the preparation of TiO₂ nanoparticles by a sol-gel method. *Journal of Ceramic Processing Research*. 11(6), 736-741.

- 110 VARGAS-URBANO, M. A., *et. al.* (2011) Nanopartículas de TiO₂, fase anatasa, sintetizadas por métodos químicos. *Ingeniería y Desarrollo*, 29(2), 186-201.
- 111 LÓPEZ, L., Quispe, L., Crespo, P., Litter, M. & Cabrera, S. (2011) Comparación estructural y morfológica sintetizados por la ruta de los atranos y la ruta convencional en el método sol-gel. *Revista Boliviana de Química*, 28(2), 106-112
- 112 BOLETÍN UNAM-DGCS-190. Ciudad Universitaria (Marzo 2013) [En línea] *En verano, aumenta radiación UV hasta 42 W/m²*. [Consulta: 30 octubre 2013] Disponible en: http://www.dgcs.unam.mx/boletin/bdboletin/2013_190.html
- 113 RAFQAH, S., Wong-Wah-Chung, P., Nelieu, S., Einhorn, J., Sarakha, M. (2006). Phototransformation of triclosan in the presence of TiO₂ in aqueous suspension: Mechanistic approach. *Applied Catalysis B. Environmental*, 66, 119-125.
- 114 LAVECCHIA, R., & Zuurro, A. (2009). Experimental study of the inclusion of triclosan in hydroxypropyl-β-cyclodextrins. *Chemical Engineering*, 17, 1083-1089.
- 115 ARANAMI, K., Readman, J. (2007) Photolytic degradation of triclosan in freshwater and seawater. *Chemosphere*, 66, 1052-1056.
- 116 WONG-WAH-CHUNG, P., Rafqah, S., Voyard, G., Sarakha, M. (2007) Photochemical behavior of triclosan in aqueous solutions: Kinetic and analytical studies. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-chemistry*, 191(2), 201-208.
- 117 MUROV, S., *et al.* (1993) Handbook of photochemistry (2a ed.) Florida: CRC Press, pp. 119.
- 118 ZHANG, H.-M., Zhou, Q.-H., Wang, Y.-Q. (2010). Studies on the interactions of 2,4-dinitrophenol y 2,4-dichlorophenol with trypsin. *Journal of Fluorescence*, 20(2), 507–516.
- 119 NICHKOVA, M., Feng, J., Sánchez-Baeza, F., Marco, M.-P., Hammock, B., Kennedy, I. M. (2003). Competitive quenching fluorescence immunoassay for chlorophenols based on laser-induced fluorescence detection in microdroplets. *Analytical Chemistry*, 75(1), 83-90.
- 120 Enstatita (2013) [En línea] *Wikipedia. La enciclopedia libre*. [Consulta: 22 noviembre 2013] Disponible en: <http://es.wikipedia.org/wiki/Enstatita>
- 121 BLANCO GÁLVEZ, J., Malato Rodríguez, S., Estrada Gasca, C., Bandala, E., Gelover, S., Leal, T. (2001). Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: estado del arte. En: *CYTED Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*. Ed. Miguel A. Blesa, La Plata-Argentina, 51-76.
- 122 DAY, R. A., Underwood, A. L. (1989). Química Analítica Cuantitativa. (5ta ed.), México: Prentice-Hall Hispanoamericana, pp. 231-232
- 123 SKOOG, D., Crouch, S., Holler, F. (2008). *Principios de Análisis Instrumental* (6ª ed) México: Cengage Learning, pp. 337-343.
- 124 Practica 1. Reconocimiento de biomoléculas [En línea] *Universidad Autónoma de Madrid*. [Consulta: 29 octubre 2013] Disponible en: http://www.uam.es/personal_pdi/ciencias/bolarios/BiologiaCCAA/Guiones/Practica1.htm

- 125 Cristalografía de rayos X. 2013. [En línea] *Wikipedia. La enciclopedia libre*. [Consulta: 22 noviembre 2013] Disponible en: http://es.wikipedia.org/wiki/Cristalograf%C3%ADa_de_rayos_X
- 126 PÉREZ PÉREZ J. (2012). Difracción de rayos X. Introducción. [En línea] *Universidad Politécnica de Cartagena*. [Consulta: 22 noviembre 2013] Disponible en: http://www.upct.es/~minaees/difraccion_rayosx.pdf
- 127 Apuntes de microscopía electrónica. (2012). [En línea] *Laboratorio de Microscopía Electrónica UAM-I*. [Consulta: 22 noviembre 2013] Disponible en: <http://microscopiaelectronicauami.com/sites/default/files/apuntes/uami.pdf>
- 128 PINEDA AGUILAR N. (2012) Microscopía Electrónica de Barrido [En línea] *Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C.* [Consulta: 22 noviembre 2013] Disponible en: <http://mty.cimav.edu.mx/sem/>