



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

**“ELIMINACIÓN DE NAPROXENO EN AGUA MEDIANTE
FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA QUÍMICA

P R E S E N T A:

SANDRA PINTO PÉREZ

ASESORA: I. Q. GRACIELA RUTH DELGADILLO GARCÍA

COASESOR: Dr. JULIO CÉSAR MORALES MEJÍA

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO 2015



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
ASUNTO: VOTO APROBATORIO



M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR ORDAZ
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
PRESENTE

ATN: M. EN A. ISMAEL HERNÁNDEZ MAURICIO
Jefe del Departamento de Exámenes Profesionales
de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: Trabajo de Tesis

Eliminación de naproxeno en agua mediante fotocatalisis heterogénea.

Que presenta la pasante: Sandra Pinto Pérez

Con número de cuenta: 410072176 para obtener el Título de la carrera: Ingeniería Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE

“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 14 de Mayo de 2015.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	I.Q. Graciela Ruth Delgadillo García	
VOCAL	Dr. Arturo Aguirre Gómez	
SECRETARIO	Dra. Yolanda Marina Vargas Rodríguez	
1er. SUPLENTE	I.Q. Paula Álvarez Fernández	
2do. SUPLENTE	I.Q. Ángel Raygoza Trejo	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

DEDICATORIA

Irónicamente una de las últimas páginas que escribo, y una de las primeras que será leída, con ese nudo en la garganta y con ganas de expresar un sin fin de sentimientos.

Dedico este trabajo principalmente a Dios, por permitirme llegar a este momento muy importante para mi formación profesional, por no dejarme, y sobre todo darme la fuerza y el valor en los momentos más duros y difíciles que he pasado para llegar hasta el día de hoy y por proveerme de maravillosas personas durante esta travesía.

A mi madre Eduvina Pérez Mogollan, por ser el motor de cada uno de mis pasos, por darme la fuerza y ánimos de seguir adelante, aun en esos momentos difíciles que pasamos. Por creer en mí persona y en mi capacidad de lograr este objetivo. Por la confianza brindada para realizar esta aventura al tener que mudarme a otro estado, quien jamás dudo de mí y me brindó su apoyo incondicional en cada momento. Simplemente por el amor infinito que siempre me da, por ser la mujer que es, de cual la estoy orgullosa y me inspira a seguir creciendo. A ti mami por este logro, que no solo es mío, es tuyo también... ¡TE AMO!

A mi hermana Anahí Pinto Pérez, pequeña, tú siempre motivándome para seguir adelante, con tus sonrisas, consejos, siendo mi cómplice y confidente en muchas situaciones. Por no rendirte nena pesé a todas las adversidades, ahí siempre dándome ánimo, apoyo y sobre todo tu gran amor. Te amo mucho pequeña.

A mi hermano José Luis Pinto Pérez y mis sobrinos, la pequeña Azul y el pequeño Gadiel, aun no estando cerca, sé que siempre me apoyan, por sus sonrisas y momentos junto a mí, dando un motivo más para seguir.

A mi familia, a mis tíos, tías y a mi abuelita Isabel, pero principalmente a mí tío Domingo, a mi tía Graciela y a mi tía Alejandra. Saben bien que agradezco infinitamente su apoyo tanto económico como moral, las palabras de apoyo, la ayuda y, sobre todo, el gran cariño que siempre me han brindado. Sin su ayuda esto jamás se hubiera logrado.

A ti corazón, Erick Quintanar Romero, por este tiempo junto a mí, con tantas cosas vividas, por brindarme tu infinito apoyo en este último paso, acompañándome, subiendo y bajando conmigo, aprendiendo nuevas cosas y ayudándome en este proyecto. Impulsándome día a día a seguir adelante dando lo mejor de mí. Por todo esto y por estar hasta el día de hoy, en uno de los momentos más importantes en mi vida. A ti por el apoyo, el amor, la paciencia y seguir adelante conmigo, las palabras sobran cuando tú sabes lo que significas para mí y todo el amor que me inspiras...

A mis amigos, principalmente a ti Sonia Paulina, que juntas comenzamos esta aventura, consolando aquellos días de soledad, con alguna llamada o algún mensaje, consolando esos

sentimientos, que solo tú en esos momentos podías comprender. Porque sé, que a pesar de no estar tan cerca, siempre contaré contigo. Te quiero y admiro.

A ti Stephanie, aun en la distancia acompañándome, con nuestros altibajos y demás pero siempre ahí al pie del cañón apoyándome y motivándome. Simplemente por los ya muchos años de esta linda amistad. Te quiero amiga.

A mis amigos de la facultad: Alejandro, a ti por acompañarme en cada aventura, no siempre aprobando las cosas, pero sin duda apoyándome, por muchos momentos que solo tú y yo vivimos, y que solo tú y yo recordaremos. Eduardo y Dalia, gracias chicos por ayudarme siempre con aquellos problemas, de los que sin duda sola no hubiera encontrado su solución, por esas “pijamadas” llenas de series y exámenes interminables, pero sobre todo llenas de sonrisas y momentos maravillosos, a los tres por la bella amistad que me brindaron en esta travesía durante la licenciatura y porque sé, no quedara ahí. Los quiero amigos.

A todos ustedes y los que me faltaron mencionar, dedico este trabajo, por formar parte de esto, que sin duda ha valido la pena. Dedico a ustedes este trabajo de todo corazón, por compartir tantos momentos de alegría y tristeza, porque esos grandes o pequeños momentos, me han hecho crecer, aprender y ser quien soy el día de hoy. Los quiero mucho.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a las personas, que en muchos casos sin conocerlas me brindaron su apoyo y a quienes deseo agradecer, porque todos de alguna u otra forma participaron y sin su ayuda hubiera resultado aún más complicado terminarlo, ¡gracias! .

A Julio Morales Mejía, por la asesoría y dirección del presente trabajo, por la ayuda y el conocimiento transmitido para poder llevarlo a cabo, así como por la paciencia que siempre me tuvo, por la disposición y el tiempo dedicado, por la motivación durante este proceso y para llevarlo a su culminación, ¡Gracias Julio!

A la I.Q. Graciela Ruth Delgadillo García, a la Dra. Yolanda Marina Vargas Rodríguez, el Dr. Arturo Aguirre Gómez por su disposición y ayuda, por sus observaciones, sugerencias y correcciones al leer mi trabajo de tesis, y permitieron mejorarlo.

A los demás miembros del jurado I.Q. Ángel Raygoza Trejo y la I.Q. Paula Álvarez Fernández por la revisión del escrito de tesis y sugerencias para mejorar mi trabajo.

Al Dr. Rafael Almanza, por permitirme trabajar en la Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM, que sin ese apoyo esto no se hubiera llevado a cabo, también agradezco al personal de la Planta por todo el apoyo técnico que me brindaron para realizar mi trabajo.

Agradezco al Programa de apoyo a proyectos de investigación e innovación tecnológica (PAPIIT), proyectos IT103912, *“Preparación, caracterización y evaluación catalítica de nanocompuestos ácidos/halógenos”* e IN107913, *“Remediación de efluentes no-biodegradables contaminados con sustancias “light” mediante procesos solares avanzados de oxidación fotoquímica”*, por los fondos que permitieron el desarrollo del presente trabajo y por la beca recibida.

A mi familia por el apoyo desde que inicié esta aventura, especialmente a mi mamá, mi hermana, mis hermanos, sobrinos y a ti Erick.

A mis amigos: Sonia, Stephania, Alejandro, Eduardo, Dalia, Alfonso y Aarón por el apoyo, los ánimos, aquellos momentos compartidos y los que faltan chicos, pero sobre todo su maravillosa amistad.

Agradezco a la UNAM, la máxima casa de estudios de México, y la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, por la formación académica que de ellas he recibido y por proveer de excelentes docentes que compartieron su conocimiento conmigo, instituciones cuyo emblema siempre me identificaré como Universitaria en cualquier lugar que me encuentre.

“Por mi raza hablará el espíritu”

Índice

<i>Lista de abreviaturas</i>	3
<i>Resumen</i>	4
<i>Abstract</i>	5
<i>Introducción</i>	6
<i>Objetivos</i>	8
<i>Hipótesis</i>	9
<i>Justificación</i>	10
CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO	11
1.1 EL AGUA EN EL MUNDO Y EN MÉXICO	12
1.1.1 <i>Situación del agua en el mundo</i>	12
1.1.2 <i>Situación del agua en México</i>	13
1.2 CLASIFICACIÓN DE LOS CONTAMINANTES DEL AGUA	15
1.2.1 <i>Clasificación según su origen</i>	15
1.2.2 <i>Clasificación de acuerdo a su localización</i>	15
1.2.3 <i>Clasificación con base a su evolución</i>	15
1.2.4 <i>Clasificación en función del medio en el que se produce</i>	15
1.2.5 <i>Clasificación respecto a la naturaleza de los contaminantes</i>	16
1.3 CONTAMINANTES DE PREOCUPACIÓN EMERGENTE	18
1.3.1 <i>¿Por qué son importantes los contaminantes emergentes?</i>	19
1.3.2 <i>Naproxeno: contaminante de preocupación emergente</i>	21
1.4 TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS CON CONTAMINANTES CONVENCIONALES Y EMERGENTES	23
1.5 PROCESOS DE OXIDACIÓN QUÍMICA AVANZADA	27
1.5.1 <i>Fotocatálisis heterogénea</i>	30
1.5.2 <i>Principio de la catálisis heterogénea</i>	30
1.5.3 <i>Catalizadores</i>	34
1.5.4 <i>Cinética de reacción</i>	36
1.6 RADICACIÓN SOLAR UV	40
1.6.1 <i>Energía solar</i>	40

1.6.2 Causas de las variaciones de la radiación solar en la tierra	41
1.7 REACTOR SOLAR FOTOCATALÍTICO TIPO CPC	44
1.7.1 Características geométricas y ópticas de los colectores tipo CPC	44
1.7.2 Diseño geométrico del refractor para el reactor solar tipo CPC	45
CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA	48
2.1 REACTIVOS, MATERIALES Y EQUIPO	49
2.1.1 Reactivos	49
2.1.2 Equipamiento y modo de operación	51
2.1.2.1 Equipos de análisis instrumental	51
2.1.2.2 Reactor Fotocatalítico tipo CPC	54
2.2 DESARROLLO	56
2.2.1 Curvas de calibración de naproxeno	56
2.2.2 Diseño del experimento de fotocatalisis heterogénea en el reactor tipo CPC	57
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	58
3.1 CURVA DE CALIBRACIÓN DE NAPROXENO	59
3.2 ELIMINACIÓN DE NAPROXENO POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA EN EL REACTOR CPC	63
3.2.1 Efecto de la presencia de un oxidante ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)	63
3.2.2 Efecto del pH en la eliminación de Naproxeno	66
3.3 PROCESOS DIFERENTES A LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	71
3.3.1 Oxidación con persulfato de sodio	71
3.3.2 Oxidación con persulfato de sodio en presencia de irradiancia UVA	72
3.3.3 Fotólisis	73
3.4 ADSORCIÓN DEL NAPROXENO SOBRE EL CATALIZADOR	75
3.5 ANÁLISIS CINÉTICO BASADO EN LA IRRADIACIÓN UVA RECIBIDA	75
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES	82
<i>Recomendaciones</i>	85
<i>Referencias</i>	86
<i>Anexos</i>	92

Lista de abreviaturas

Símbolo	Significado		
Ads	Adsorción	MBRs	Reactores Biológicos de Membrana
AINEs	Antiinflamatorios no esteroides	NPEO	Nonilfenol
CAG	Carbon activado granular	NPX	Naproxeno
CONAGUA	Comisión Nacional del Agua	OH-	Ion hidroxilo
COT	Carbono orgánico total	HO·	Radical libre hidroxilo
CPC	Colector de parábola compuesta	OMS	Organización Mundial de la Salud.
DBO	Demanda Bioquímica de Oxígeno	pH	Potencial de hidrógeno.
DQO.	Demanda Química de Oxígeno	POA	Procesos de oxidación avanzada
DDE	Diclorodifenildicloroetileno	Ps	Persulfato
DDT	Diclorodifeniltricloroetano	pZc	Punto de carga cero
Des	Desorción	SC	Catalizador semiconductor
E_{acc}	Energía UVA recibida por el colector/reactor	UV	Ultravioleta
E_G	Energía de banda prohibida	UVA	Ultravioleta A
FAO	Food and Agriculture Organization of the United Nations		
FC	Factor de concentración geométrica		
GUV	Irradiancia ultravioleta		
IBR	Reactor de biomasa inmovilizada		
INEGI	Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática		
K	Constante cinética		
K	Constante de adsorción		
Ka	Constante de disociación ácida (pKa=-log Ka)		
$K_{app,E}$	Constante cinética aparente de pseudo-primer orden, basado en la dosis de energía.		
L-H	Langmuir-Hinshelwood		

RESUMEN

*“Daría todo lo que sé por la mitad de lo que no sé”
Descartes*

Actualmente, existe un creciente interés por los contaminantes de preocupación emergente, ya que son compuestos de varios orígenes y naturalezas químicas, cuya presencia en el medioambiente ha pasado en gran medida inadvertida, causando problemas ambientales y de riesgo para la salud (Gil & Soto, 2012).

Los residuos de productos farmacéuticos representan un riesgo ambiental debido a su persistencia y amplia distribución en agua, suelo, aire y alimentos. Dentro de los fármacos, una de las familias con mayor presencia son los antiinflamatorios no esteroidales AINEs (Jiménez, 2011). El Creciente uso de los AINEs, se debe a sus efectos antiinflamatorios, analgésicos y antipiréticos, razón por la cual su incidencia en el medio ambiente cada vez es mayor.

Para este tipo de contaminantes, se emplean técnicas de oxidación avanzada para su eliminación. Estas técnicas pueden definirse, a grandes rasgos, como métodos de oxidación en los que intervienen radicales altamente reactivos (como por ejemplo, radicales hidroxilo) que producen la oxidación y mineralización del contaminante. Las principales técnicas aplicables son, la fotocatalisis heterogénea, la ozonización, la fotofenton, la sonolisis y electrolisis, entre otras. (Manzano, 2008)

El objetivo de este estudio fue analizar la degradación, mediante fotocatalisis heterogénea, de un fármaco de la familia de los AINEs: el naproxeno, que es uno de los fármacos mayormente utilizados. Se diseñó y evaluó un reactor fotocatalítico solar tipo CPC para oxidar naproxeno acuoso. Este reactor se instaló en la Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM, el colector se orientó horizontalmente para un mejor aprovechamiento de la energía UV. Se utilizó TiO_2 Degussa P25 en suspensión como catalizador. Se estudió el efecto de persulfato de sodio y del pH, sobre el proceso de fotocatalisis heterogénea.

Se determinó también el efecto de la fotólisis, de la oxidación y de la adsorción en la remoción de naproxeno en el reactor fotocatalítico CPC, determinando que esta molécula es afectada solo por la oxidación.

Se utilizó el método de Langmuir Hinshelwood para determinar la constante aparente, con que se determinó el orden de reacción siendo de pseudo primer orden.

Se encontró que un pH de 8, 0.1g/L de TiO_2 en suspensión y con la presencia de un oxidante químico como el persulfato de sodio, se favorece la remoción de naproxeno (la cual fue de un 99% con una dosis de energía UVA de 30 W/m^2 en el reactor CPC). Se obtuvo un excelente desempeño del reactor bajo diferente dosis de irradiancia solar. Se puede establecer que los reactores basados en CPCs con el absorbedor longitudinal hacia el sur y de concentración unitaria son una opción eficiente en la desintoxicación de agua con contaminantes de preocupación emergente como el naproxeno.

ABSTRACT

*“Example isn’t another way to teach, it is the only way to teach”
Albert Einstein*

There is a growing interest in compounds of emerging concern, as they are of different origin and chemical nature, whose presence in the environment has been largely unnoticed, causing environmental problems and health risks (Gil & Soto, 2012).

Pharmaceutical wastes represent an environmental hazard because of their persistence and distribution in water, soil, air and food. Within these drugs, one of the families with greater presence is the nonsteroidal antiinflammatory drugs NSAIDs (Jimenez, 2011). The increasing use of NSAIDs is due to their effects as anti-inflammatories, analgesics and antipyretics, but it leads to several impacts on the environment.

For these kind of pollutants, one option for removing them from the environment is to use advanced oxidation processes. These techniques can be defined broadly as oxidizing methods that generate and use highly reactive radicals (such as hydroxyl radicals) these in turn generate oxidation and mineralization of contaminants. The main applicable techniques are among others heterogeneous photocatalysis, ozonation, photofenton, sonolysis and electrolysis.

The aim of this study was to perform by heterogeneous photocatalysis the degradation of naproxen one of the most used drugs of the NSAIDs family. A photocatalytic CPC reactor was designed and tested for the oxidation of aqueous naproxen. This reactor was installed in the Solar Plant of the Engineering Institute at the National Autonomous University of Mexico (UNAM). TiO₂ Degussa P25 was used as catalyst in the suspension. Persulfate concentration and pH effect were evaluated on the general heterogeneous photocatalysis process. The adsorption of naproxen, the oxidation with persulfate and the photolytic process were also determined.

The reaction kinetics was followed by Langmuir method to obtain the kinetic constant, as well as the reaction order, to show that was of pseudo-first order.

It was found that a pH=8; 0.1 g L⁻¹ of TiO₂ in suspension and; the presence of an oxidant such as sodium persulfate, favored the removal of naproxen (99% with a dose of UVA energy of 30 W/m² in the CPC reactor).

An excellent performance was obtained under different doses of solar irradiance. It can be stated that CPC solar photocatalytic reactors with the absorber axis parallel to South, and the unitary optical concentration were an efficient option for water detoxification with containing the organic pollutants of emerging concern, in this case naproxen.

INTRODUCCIÓN

"Miles de personas han sobrevivido sin amor; ninguna sin agua"

W. H. Auden.

El agua es un recurso natural de inestimable valor, imprescindible para la subsistencia de todos los seres vivos (Fernández, 2003).

A lo largo de la historia, la calidad del agua potable ha sido un factor determinante del bienestar humano. Actualmente, el agua contaminada por fuentes naturales o humanas causa grandes problemas a las personas que se ven obligadas a usarla, tanto para beber como para el riego de hortalizas y otras plantas comestibles (Manahan, 2007).

Los "contaminantes de preocupación emergente" corresponden, en la mayoría de los casos, a contaminantes no regulados que pueden ser candidatos de regulación futura, dependiendo de investigaciones sobre sus efectos potenciales en la salud y de los datos de monitoreo con respecto a su incidencia (Becerril, 2009; Barceló, 2007)

En México, el agua de las fuentes superficiales y subterráneas tiene que cumplir con los parámetros de calidad establecidos por las normas oficiales mexicanas, NOM-127-SSA1-1994 y NOM-201-SSA-2002 para ser considerada como apta para el consumo humano. Sin embargo, estos estándares no incluyen a la mayor parte de los llamados contaminantes de preocupación emergente orgánicos, tales las como sustancias farmacéuticamente activas, los productos de cuidado personal, plastificantes, y muchos otros productos de consumo diario. Estudios de monitoreo previos han evidenciado la presencia de estos contaminantes orgánicos en zonas urbanas cercanas a cuerpos de agua superficial y subterránea (Felix *et al.*, 2013).

En la actualidad, numerosos estudios e investigaciones se han desarrollado en torno a la detección y tratamiento de los productos farmacéuticos, entre ellos el naproxeno, en diversas matrices ambientales, especialmente en el agua. Dichas investigaciones van desde el tratamiento mediante el uso de métodos biológicos convencionales, hasta la aplicación de tecnologías novedosas como los procesos de oxidación avanzada (Silva y Torres, 2013).

La fotocatalisis solar no es una excepción de la aplicación de la energía solar a la conservación del medio ambiente. Además, al contrario de la mayoría de los procesos fotoquímicos, su versatilidad le permite el tratamiento de agua con mezclas complejas de contaminantes (Blanco, 2003).

Se define la fotocatalisis solar como la aceleración de una reacción química inducida por la presencia de la luz y de un catalizador. El término fotocatalisis incluye un proceso según el cual se produce una alteración fotoquímica de alguna especie química como resultado de la absorción de radiación por otra especie fotosensible, que en este caso se trata del catalizador (Fernández, 2010).

En el presente trabajo se aborda en el primer capítulo un panorama general sobre la situación general del agua en cuanto a su disponibilidad y calidad, mismo que no es favorable debido a la alta contaminación de los sistemas naturales, y al escaso tratamiento del agua residual a nivel global. Posteriormente, se presenta la situación de los contaminantes de preocupación emergente, como los fármacos, enfatizando en el naproxeno y sus efectos en el medio ambiente. Como parte final del primer capítulo, se describe el proceso de fotoquímica solar basada en el dióxido de titanio y el uso de reactores CPC.

En el capítulo dos, se presenta el desarrollo experimental para la oxidación del naproxeno, determinando las variables de estudio. En este capítulo se describe el modo de crear y operar un reactor Fotocatalítico solar tipo CPC y la forma de aprovechamiento de energía UVA solar para efectuar la fotocatalisis heterogénea.

Posteriormente en el capítulo tres, se presentan los resultados obtenidos, analizando cuáles son las mejores condiciones para llevar a cabo una eficaz remoción del contaminante en estudio.

Finalmente, en capítulo cuatro se presentan las conclusiones derivadas de los resultados obtenidos durante la parte experimental, y discutidos en lo particular.

OBJETIVOS

*“El motivo no existe siempre para ser alcanzado, sino para servir de punto de mira”
Joseph Joubert*

OBJETIVO GENERAL

- Remover un contaminante de preocupación emergente mediante fotocátalisis heterogénea solar en un reactor basado en colectores de parábola compuesta, para demostrar la factibilidad del proceso.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Construir, poner en operación y verificar, la eficiencia de un reactor fotocatalítico basado en un colector de parábola compuesta (CPC), de concentración geométrica unitaria, con materiales de alta disponibilidad y con buenas propiedades ópticas
- Oxidar y remover naproxeno sódico acuoso mediante fotocátalisis solar heterogénea en el reactor discontinuo construido
- Determinar el efecto del pH inicial (básico, neutro y ácido) y de la concentración de oxidante químico (persulfato de sodio) sobre la oxidación fotocatalítica de naproxeno acuoso, en un reactor CPC con el catalizador en suspensión.
- Evaluar la eficiencia de remoción del naproxeno acuoso en el reactor tipo CPC bajo diferentes condiciones de irradiancia solar UVA.
- Analizar el efecto de procesos diferentes a la fotocátalisis heterogénea (fotólisis, oxidación química y adsorción) sobre el naproxeno sódico acuoso.
- Estimar la constante cinética y el orden de reacción para el mecanismo de remoción del naproxeno sódico acuoso.

HIPÓTESIS

“Cree a aquellos que buscan la verdad. Duda de los que la encuentran”

André Gide

La fotocatalisis heterogénea es capaz de oxidar en un 90% o más el naproxeno acuoso, en un reactor solar basado en colectores de parábola compuesta de relación de concentración geométrica unitaria.

JUSTIFICACIÓN

“Somos lo que hacemos día a día. De modo que la excelencia no es un acto sino un hábito.”

Aristóteles

La fotocatalisis con radiación solar o artificial como fuente de fotones, es un proceso efectivo en el tratamiento terciario de aguas residuales y actúa mediante la oxidación y eliminación de contaminantes. El beneficio ambiental de esta técnica está asociado con la reducción de contaminantes y con la generación de conocimiento sobre las aplicaciones de este tipo, que sirven además para el tratamiento de residuos farmacéuticos. Por el poco conocimiento que se tiene acerca de la problemática de los contaminantes de preocupación emergente, se hace necesario identificar los fármacos presentes en los efluentes a tratar, para así observar la factibilidad de ser degradados (Narváez y Cohen, 2012).

Los tratamientos de aguas residuales empleando métodos convencionales, no son del todo satisfactorios, al punto que se ha detectado que muchos compuestos tóxicos y/o recalcitrantes (contaminantes de preocupación emergentes) persisten sin alteración alguna aún después de aplicar tratamientos terciarios. Por esta razón es importante el estudio de nuevas técnicas, que permitan la remoción de este tipo de contaminantes que persisten en el agua residual.

El presente trabajo de tesis se justifica entonces por el hecho de que la fotocatalisis heterogénea solar tiene ventajas para el tratamiento de contaminantes de baja concentración presentes en los efluentes, así, los contaminantes se transforman químicamente, pudiendo obtener la mineralización completa a través de una oxidación no selectiva.

Es importante mencionar, el beneficio económico de usar la radiación solar para promover la reacción de oxidación del contaminante, con lo cual, se ahorrarían costos inherentes al uso de radiación UV artificial, aparte del beneficio ambiental asociado con la reducción de contaminantes y con la generación de conocimiento sobre las aplicaciones de este tipo al tratar residuos farmacéuticos. Por el poco conocimiento acerca de esta problemática, se hace necesario identificar los fármacos presentes en los efluentes a tratar y estudiar la factibilidad de su degradación.

CAPITULO I

MARCO TEÓRICO

“Quien no haya experimentado la irresistible atracción de la ciencia, no podrá comprender su tiranía”

Mary Shelley

1.1 EL AGUA EN EL MUNDO Y EN MÉXICO

El agua es un recurso natural de inestimable valor, imprescindible para la subsistencia de todos los seres vivos: constituye el 55% del peso de una persona y la pérdida de agua en las células produce la deshidratación, que en casos graves puede llegar a ocasionar un fallo cardiovascular e incluso la muerte; el agua también forma parte de actividades tan importantes como la agricultura, la ganadería, los procesos industriales y la obtención de energía.

El año 2003 fue proclamado *Año Internacional del Agua Dulce*, con el objetivo de que todos los actores implicados en su celebración contribuyan a que se tome conciencia de la importancia de hacer un uso racional del agua, así como de mejorar su gestión y proteger las fuentes de agua dulce (Fernández, 2003).

1.1.1 Situación del agua en el mundo

Se puede pensar que el agua es un recurso abundante pues se utiliza en innumerables actividades a lo largo del día. Al ver un mapa mundial se nota que dos terceras partes del planeta están cubiertas por agua. Sin embargo, no toda esta agua es apta para el consumo humano y no toda la población del mundo tiene las mismas posibilidades de acceso a este preciado elemento (Fernández, 2003).



Figura 1. Distribución del agua en el mundo (Fernández, 2003).

En un mundo cuyo número de habitantes supera los siete mil millones y, según estimaciones de la Organización de Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO), en 2050 se alcanzará una población de nueve mil millones de personas, debería ser clara la urgencia de mejorar las políticas y la conciencia de todos los habitantes para cuidar el agua, el más indispensable elemento para la vida, el desarrollo humano y el crecimiento económico... pero no es así y el recurso hídrico global se deteriora día con día

Por desgracia, todavía queda mucho por hacer para garantizar el acceso de todos a un bien tan preciado y tan limitado, y mal repartido en la mayor parte del orbe, situación que además se agrava con el paso del tiempo (Mejía, 2013).

El problema es que el agua es un recurso que se considera garantizado en muchos lugares, pero que es muy escaso para los 1, 000,000 de personas que carecen de acceso al agua potable, a las que habría que sumar otros 2,400,000 que no tienen acceso a un saneamiento adecuado.

LA OMS, calcula que cada año 1,800,000 niños de todo el mundo (900.000 en el África) mueren todos los años de enfermedades asociadas con la falta de agua potable, saneamiento adecuado e higiene. Además, casi la mitad de los habitantes de los países en desarrollo sufren enfermedades provocadas, directa o indirectamente, por el consumo de agua o alimentos contaminados, o por los organismos causantes de enfermedades que se desarrollan en el agua. Con suministros suficientes de agua potable y saneamiento adecuado, la incidencia de algunas enfermedades y muertes asociadas al agua contaminada podrían reducirse hasta en un 75 por ciento.

En la mayoría de las regiones el problema no es la falta de agua potable, sino la mala gestión y los métodos empleados para distribución de los recursos hídricos: a manera de ejemplo, se tiene que la mayor parte del agua dulce se utiliza para la agricultura, y una cantidad sustancial se pierde en el proceso de riego. La mayoría de los sistemas de riego funcionan de manera ineficiente, por lo que se pierde aproximadamente el 60 % del agua que se extrae, la cual se evapora o vuelve al cauce de los ríos o a los acuíferos subterráneos. Además, los métodos de riego ineficiente entrañan sus propios riesgos para la salud: la inundación de algunas zonas de Asia Meridional es el determinante fundamental de la transmisión de la malaria, situación que se reitera en muchas otras partes del mundo. Casi la mitad del agua de los sistemas de suministro de agua potable de los países en desarrollo se pierde por filtraciones, conexiones ilícitas y vandalismo. Además, a medida que la población crece y aumentan sus ingresos, se consume más agua per cápita.

En algunas zonas, la extracción del agua ha tenido consecuencias devastadoras en el ambiente. La capa freática de muchas regiones del mundo se reduce constantemente, y algunos ríos, como el Colorado en los Estados Unidos y el Amarillo en China, se secan con frecuencia antes de llegar al mar. En China, las capas freáticas acuíferas del Norte han descendido treinta y siete metros en treinta años y, desde 1990 descienden un metro y medio cada año. El mar interior de Aral, en Asia Central, ya ha perdido la mitad de su extensión. El lago Chad era hace tiempo el sexto lago más grande del mundo, en la actualidad ha perdido casi el 90% de su superficie y está agonizando (Cumbre de Johannesburgo, 2002).

1.1.2 Situación del agua en México

El uso consuntivo predominante en México es el agropecuario, ya que en la actualidad 76% del agua extraída se utiliza para el riego de 6.3 millones de hectáreas y para los usos pecuario, acuicultura y otros (estos últimos representan sólo 6.5% del volumen de agua empleada), le sigue el uso para abastecimiento público con 14% y el industrial con 10%. En las últimas décadas, el agua se ha convertido en un recurso estratégico para el desarrollo económico y la supervivencia de los países debido a la escasez del agua para consumo humano y a la pérdida de la calidad original. Según expertos de Naciones Unidas, dos de cada diez personas en el mundo (más de mil millones de personas) carecen de fuentes de agua potable, lo que ocasiona que por día 3 ,900 niños mueran por este problema, mientras que más de 2,600 no cuentan con saneamiento básico.

En México, el desperdicio, la falta de pago por el servicio, la contaminación del recurso, su inadecuada utilización y la deficiente administración, además de la presión poblacional por este líquido vital, han dado lugar a que la nación se encuentre entre los países con una disponibilidad de agua promedio baja, ubicándose en el lugar 81° a nivel mundial.

En el 2004, en México existía una disponibilidad natural promedio de 474,637 hectómetros cúbicos (hm^3) de agua al año, ubicándolo en el mundo como uno de los países con disponibilidad baja, lo que vuelve crítico en años de precipitación escasa. La Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) tiene definidas en el país, 37 regiones hidrológicas, agrupadas por medio de 13 regiones hidrológico-administrativas (CONAGUA, 2013). La región hidrológico-administrativa con mayor disponibilidad de agua es la Frontera Sur, con una disponibilidad de $159,404 \text{ hm}^3$ en 2010. En 2012, último año con información disponible, la extracción bruta de agua ascendió a $82,700 \text{ hm}^3$, de la cual 64% fue de origen superficial y 36% de origen subterráneo. De la extracción total de agua, 76.6% se destinaron al uso agropecuario y el resto para uso público y para la industria autoabastecida.



Figura 2. Distribución porcentual del agua en México según tipo de usos consecutivo, 2004 (INEGI, 2006).

Entre las fuentes de agua superficial se encuentran 39 ríos principales, por los que corre aproximadamente el 87% del agua, destacándose el Río Grijalva-Usumacinta con un escurrimiento medio de 115 mil 536 hm^3 , con un área de cuenca de 83 mil 553 km^2 y una longitud de 1 521 km. Entre los siete lagos importantes, se encuentra el de Chapala, con un área de cuenca de 1,116 km^2 y una capacidad de almacenamiento de 8 mil 126 hm^3 ; y por último, gran cantidad de pequeños ríos y embalses. De los cuerpos de agua subterránea, o acuíferos definidos en el territorio nacional, que ascienden a 653, alrededor de 106 están sometidos a sobreexplotación; éstos suministran más de 60% del agua subterránea destinada para todos los usos. Entre los problemas que conllevan la sobreexplotación y la sobrepoblación, están la disminución de la reserva de agua subterránea en un ritmo cercano a 6 km^3 por año y la intrusión salina en 15 acuíferos; 10 de ellos ubicados en la Península de Baja California. La infraestructura hidráulica en el país está constituida por más de 4 mil presas; 667 consideradas como grandes embalses, destacando la Presa Dr. Belisario Domínguez (conocida como La Angostura) ubicada en el estado de Chiapas, con un volumen almacenado de $9,000 \text{ hm}^3$, seguido por la presa Netzahualcóyotl ($9,605 \text{ hm}^3$) e Infiernillo ($9,340 \text{ hm}^3$), localizadas en Chiapas y Guerrero – Michoacán, respectivamente, las cuales están destinadas a la generación de energía eléctrica, mientras que para los usos de abastecimiento público e irrigación, la presa General Vicente Guerrero es la principal proveedora ($3\,900 \text{ hm}^3$). El país cuenta con una infraestructura hidro-agrícola de 6, 300,000 hectáreas, de las cuales 2, 900,000 se encuentran en 39,492 unidades de riego y 3, 400,000 en 86 distritos de riego. Su eficiencia en la conducción del agua para el año 2003 fue de 64.2 % (INEGI, 2006; CONAGUA, 2013).

1.2 CONTAMINANTES DEL AGUA

A lo largo de la historia, la calidad del agua potable ha sido un factor determinante del bienestar humano. Las enfermedades propagadas por agua “potable” contaminada con materia fecal diezmaron a la población de ciudades enteras. Incluso actualmente, el agua insalubre contaminada por fuentes naturales o humanas sigue causando grandes problemas a las personas que se ven obligadas a usarla, tanto para beber como para la irrigación de hortalizas y otras plantas comestibles (Manahan, 2007).

Los contaminantes del agua pueden clasificarse con base en varios criterios, como se presenta a continuación.

1.2.1 Clasificación según su origen:

- Natural: de seres vivos, volcanes, escorrentía, etc.
- Antrópica o antropogénica: contaminación producto de las actividades diarias del ser humano urbano (aguas fecales, restos orgánicos como aceites, lejías, detergentes, disolventes, agrícola y ganadero (plaguicidas, fertilizantes, purines, materia orgánica), e industrial (temperatura, metales pesados, productos químicos...).

1.2.2 Clasificación de acuerdo a su localización:

- Puntual: derrames en accidentes, tubería que vierte, etc.
- Difusa: plaguicidas, insecticidas, etc. Como sucede con las explotaciones agrícolas.

1.2.3 Clasificación con base a su evolución:

- Biodegradable: materiales utilizados por los seres vivos en el proceso de autodepuración, el problema viene cuando los aportes superan esta capacidad.
- No biodegradable: elementos tóxicos que se acumulan en la cadena alimenticia.

1.2.4 Clasificación en función del medio en el que se produce

- Marino: (poder de autorregeneración relacionado con su tamaño): Este tipo de contaminación es provocada por vertidos industriales, de metales pesados, vertidos radiactivos en bidones y de sustancias tóxicas. Así como la acumulación en cadenas tróficas. Por actividades tales como; limpieza de tanques de buques cisterna, accidentes con derrame de petroleros o plataformas petrolíferas: (el crudo forma películas que impiden el intercambio de gases, se adhiere a las superficies matando la flora y la fauna, aparte de los efectos sobre el paisaje y la economía), redes y artes de pesca inadecuados u abandonados, y el agotamiento de recursos pesqueros. La contaminación también puede ser producida por residuos flotantes que son ingeridos por los peces, aves y mamíferos marinos, así como la muerte de estas especies, la salida de aguas residuales de ciudades costeras, así como por residuos salinos de las

desaladoras. Alteración de los ecosistemas, cambios en las biocenosis, cambios en los movimientos de las masas de agua por cambio de densidad y el incremento de la disolución de CO₂, con la consiguiente acidificación del medio, son factores de la contaminación del agua.

- Vertido a ríos y lagos: (regeneración relacionada con su movilidad, oxigenación, renovación): Este tipo de contaminación es provocado por vertidos industriales, la acumulación de toxinas y metales pesados en las cadenas tróficas, el aumento de temperatura, que afecta a la disolución de gases y sales, así como por los residuos urbanos no depurados, por las bacterias patógenas, la eutrofización por nutrientes, por residuos agrícolas y por alteración de las cadenas tróficas, plaguicidas, y eutrofización.
- Aguas subterráneas: (depuración lenta y difícil, poca regeneración, limpieza difícil de los estratos porosos): Este tipo de contaminación es difícil de detectar. Puede ser puntual o difusa: plaguicidas, fertilizantes, lixiviados de aguas residuales. Acumulación de metales pesados, toxinas. Sobreexplotación. Desección de lagunas, fuentes y pozos. Salinización de superficies y acuíferos (Ortega, 2013).

1.2.5 Clasificación según la naturaleza de los contaminantes:

Tabla 1. Tipos de Contaminantes (Jiménez, 2001)

TIPO DE CONTAMINANTE	CARACTERÍSTICAS
Físicos	Pueden ser de origen natural o producto de la actividad humana, entre los que se encuentran: piedras, basura, aceites, espumas y calor, éstos afectan el aspecto del agua e interfieren con la vida animal, reducen la penetración de la luz, lo que provoca la disminución de la fotosíntesis de las plantas acuáticas, reduciendo el oxígeno necesario para la vida acuática, e incluso puede producir mal olor
Químicos	Pueden ser de origen orgánico o inorgánico. Los primeros provienen, por lo general, de desechos domésticos, agrícolas o industriales y pueden ser sustancias ácidas, básicas y gases tóxicos disueltos. Todo esto causa en el agua mal olor, mal sabor y depósitos indeseables. De entre los contaminantes químicos inorgánicos presentes en el agua están los iones de plomo, mercurio y cadmio, los cuales se pueden acumular a lo largo de la cadena alimenticia; son tóxicos aún en pequeñas cantidades, producen envenenamiento dañando al sistema nervioso, los riñones y el hígado, provocan retraso mental e incluso hasta la muerte.
Biológicos	Son las bacterias, hongos, virus, algas, helmintos, protozoarios y todo tipo de organismos acuáticos indeseables. Éstos crecen sin control, utilizando el oxígeno disuelto en el agua y producen enfermedades como la diarrea y la tifoidea, por lo que para evitar su presencia se recomienda hervir el agua al menos durante quince minutos.

Contaminantes químicos:

- **Orgánicos:**

Materia orgánica biodegradable: la materia orgánica biodegradable se mide en términos de la DBO y de la DQO. EL vertido de aguas residuales con elevada DBO y DQO en el entorno acuático puede llevar al agotamiento de recursos naturales de oxígeno y al desarrollo de condiciones sépticas (Sans, 1996).

Materia orgánica no biodegradable: este tipo de materia orgánica es biológicamente inerte y pasa a través de un sistema de tratamiento biológico sin modificarse, pudiéndose diferenciar en dos grupos dependiendo de su estado físico: ya sea en forma soluble y particulada. La materia inerte soluble abandonará el sistema de tratamiento biológico con el mismo nivel de concentración con el que entró. La materia inerte suspendida normalmente quedará atrapada en los fangos del proceso biológico.

- **Inorgánicos:** son aquellas sustancias que carecen de enlaces entre átomos de carbono y átomos de hidrógeno. Compuestos de nitrógeno y fósforo. Metales pasados: En estado elemental o como iones. Otras sales: cianuros, sulfatos.

Contaminantes físicos:

- **Olor:** la mayoría de los olores presentes en aguas residuales son debidos a gases producidos, o liberados producto de la biotransformación de la materia orgánica. Esta materia orgánica generalmente se deposita en el fondo. El olor es el primer aviso de virtuales riesgos ambientales. Debido a la respuesta sensorial adversa de los olores, el hombre y los animales pueden evitar muchos alimentos potencialmente tóxicos.
- **Temperatura:** es una medida relativa de la cantidad de calor contenida en el agua residual. Esta propiedad termodinámica influye notablemente en las características físicas, químicas y biológicas de los cuerpos de agua. Afecta a la fauna y la flora acuática, la velocidad de reacción bioquímica y la transferencia de gases. La temperatura de un agua residual generalmente es mayor que de un agua de suministro municipal, por las descargas de agua caliente doméstica e industrial. Dependiendo de la situación geográfica, la temperatura del agua residual varía entre 10 y 21.1°C, con un valor representativo de 15.6°C. Desde el punto de vista medioambiental, merecen especial consideración los efectos de la temperatura en los procesos de auto purificación de los desechos orgánicos, afectando simultáneamente la rapidez de estabilización de la materia orgánica (relación proporcional), la concentración de saturación de oxígeno disuelto y la velocidad de aeración (relaciones inversamente proporcionales).
- **Color:** usualmente el término “condición” se ha relacionado con la composición y concentración para describir un agua residual. Esta condición se refiere a la edad del agua residual y es determinada cualitativamente por su olor y su color. Las aguas residuales recientes generalmente son de color café-grisáceo. Sin embargo, si el tiempo de recolección se posterga y se desarrollan condiciones anaerobias, el color cambia

secuencialmente de gris oscuro a negro. Cuando el color del agua residual es negro, generalmente se describe como séptica.

- **Turbidez:** la turbidez es una medida de la capacidad de un agua para dispersar y absorber la luz en línea recta a través de una muestra, y es indicativa de la presencia de material disperso, emulsificado o suspendido. Es importante su consideración por cuatro aspectos fundamentales: Anti-esteticidad, movilidad, capacidad de retención de contaminantes por filtración y eficacia de la desinfección. Este último factor es de los más importantes, ya que en aguas turbias muchos organismos patógenos pueden quedar protegidos del desinfectante por la materia sólida suspendida.
- **Conductividad:** la conductividad es una expresión numérica de la habilidad de una solución acuosa para acarrear o conducir una corriente eléctrica. Esta habilidad depende de la presencia de iones de electrolitos, de su concentración total, de la movilidad iónica, de la valencia y de las concentraciones relativas, y de la temperatura de medición. La conductividad ayuda a estimar el grado de mineralización de las aguas para evaluar el efecto total de las concentración iónica, el efecto fisiológico en plantas o animales, corrosión, etc. Ayuda a estimar la cantidad de sólidos disueltos totales.
- **Salinidad** es una propiedad importante de agua industrial y natural. Esto origina una medida de la masa o sales disueltas en una de solución. Es importante para dar una idea de las concentraciones de los minerales disueltos en muestras de agua residual.
- **Sólidos totales:** este es uno de los parámetros físicos de gran importancia en sus diferentes formas; materia flotante, suspendida, coloidal y disuelta (Ramos, et al., 2003).

1.3 CONTAMINANTES DE PREOCUPACIÓN EMERGENTE DEL AGUA

Los “contaminantes de preocupación emergente o emergentes” corresponden, en la mayoría de los casos, a contaminantes no regulados en las normas oficiales mexicanas y que pueden ser candidatos a regulación futura, dependiendo de investigaciones sobre sus efectos potenciales en la salud y en los datos de monitoreo con respecto a su incidencia. La característica de estos grupos de contaminantes es que no necesitan persistir en el ambiente para causar efectos negativos, puesto que sus altas tasas de transformación/remoción se pueden compensar por su introducción continua en el ambiente. Para la mayoría de estos contaminantes, la incidencia, la contribución de riesgo y los datos ecotoxicológicos no están disponibles o lo están de manera muy limitada, por lo que es difícil predecir qué efectos de salud pueden tener en seres humanos y organismos acuáticos (Becerril, 2009).

1.3.1 Presencia de contaminantes emergentes en el ambiente

Los contaminantes emergentes en el ambiente son un tema reciente a nivel mundial. Algunos datos preliminares fueron publicados en 1976 en Estado Unidos y en 1985 en Inglaterra, pero la investigación sistemática comenzó apenas en la década de 1990 cuando en Alemania se publicaron algunos resultados del monitoreo en ríos locales y en plantas de tratamiento de agua residual (Zuccato et al., 2000).

- Presencia de fármacos

La presencia de fármacos fue reportada por primera vez en el año de 1976 en Estados Unidos, en donde se detectó ácido clofíbrico en un intervalo de concentración de 0.8 a 2 $\mu\text{g/L}$ en agua residual tratada. Subsecuentemente, fueron detectados en ríos del Reino Unido en 1981, en donde las concentraciones se encontraron por arriba de $1\mu\text{g/L}$. El ibuprofeno y el naproxeno fueron identificados en aguas residuales en Canadá. Sin embargo, los fármacos han sido detectados en el ambiente con mayor frecuencia a partir de 1990. A continuación en la tabla 2 se presentan estudios recientes en materia de fármacos en agua residual, agua superficial y agua potable en diversos países.

Tabla 2. Presencia de fármacos en aguas residuales, aguas superficiales y agua potable (Silva, 2008).

PAÍS	TIPO DE AGUA	CONTAMINANTE EMERGENTE	CONCENTRACIÓN (ng/L)
ALEMANIA	Agua superficial	Gemfibrazil	52
		Ácido clofíbrico	66
		Diclofenaco	150
		Ibuprofeno	70
		Ácido salicílico	25
BRASIL	Agua potable	Ácido clofíbrico	165-270
	Agua residual	Diclofenaco	800
		Ketoprofeno	500
CANADÁ	Agua superficial	Naproxeno	600
		Ácido clofíbrico	15
		Diclofenaco	26
		Ibuprofeno	64
		Ketoprofeno	12
ESPAÑA	Agua residual	Naproxeno	94
		Ibuprofeno	2600-5700
		Naproxeno	1800-4600
ESTADOS UNIDOS	Agua potable	Ibuprofeno	1000
FINLANDIA	Agua residual	Ibuprofeno	13100
		Naproxeno	4900
		Ketoprofeno	2000
HOLANDA	Agua potable	Ibuprofeno	23

1.3.2 ¿Por qué son importantes los contaminantes emergentes?

Entre los contaminantes emergentes encontramos algunos que pueden presentar alteraciones endocrinas, como los plaguicidas, los productos químicos industriales, y productos farmacéuticos y fitoquímicos. Estos compuestos se distribuyen extensamente en el ambiente y pueden presentar efectos miméticos o antagónicos en las funciones biológicas de las hormonas naturales. Los insecticidas clorados, tales como la kepona, p'-p'-DDT, dieldrin y metoxicloro, así como los compuestos usados en los plásticos y la industria de los detergentes, tales como alquilfenoles y bisfenol A, tienen actividad estrogénica. El p'-p'-DDE, un metabolito del p'-p'-DDT, el agente antihongos vinclozolin, y los insecticidas clornitrofen, fenitrotion y el fention, tienen actividad anti-

andrógena. Algunos hidroxibifenilos policlorados (hidroxi-PCBs), tales como 4,4'-dihidroxi-3,3', 5,5'-tetraclorobifenil, se reportan con actividad hormonal anti-tiroidea, además de actividad estrogénica. Las interacciones de compuestos estrogénicos y anti-androgénicos, con la respectiva hormona receptora, han servido para explicar la mayoría de las acciones de disrupción endocrina. Además, estos productos químicos pueden alterar el desarrollo reproductivo en mamíferos (Becerril, 2009).

Por otra parte, los compuestos farmacéuticos ingeridos, pueden ser transformados al interior del organismo a uno o más metabolitos y pueden ser excretados, ya sea como los compuestos originales, como sus metabolitos o como una mezcla de éstos. (Barceló, 2007). Tanto los fármacos como sus metabolitos al ser excretados, pueden ingresar al medio acuático y contaminar sedimentos y suelos. Pese a que la cantidad de productos farmacéuticos y sus metabolitos que ingresan al medio ambiente es probablemente baja, su continuo ingreso podría generar acumulaciones en un futuro no muy lejano y provocar efectos adversos tanto en organismos acuáticos como terrestres.

Tabla 3. Ejemplos de contaminantes de preocupación emergente (Barcelo, 2007).

CONTAMINANTES DE PROECCUPACIÓN EMERGENTE	Productos farmacéuticos	<ul style="list-style-type: none"> • Antibióticos usados en veterinaria y medicina • Medicamento analgésicos y anti-inflamatorios • Medicamento psiquiátricos • Reguladores de lípidos • b-bloqueantes • Medios de contraste de rayos X • Esteroides y hormonas (anticonceptivos) 	<ul style="list-style-type: none"> • Trimetoprim, eritromicina, lincomicina sulfametaxazol. • Codeina, ibuprofen, acetaminofen, ácido acetil salicílico, diclofenac. • Diazepam • Bezafibrate, ácido fenofibrico • Metoprolol, propranolol, timolol • Iopromedide, iopamidol • Estradiol, estrona, estradiol,
	Productos de cuidado personal	<ul style="list-style-type: none"> • Perfumes • Agentes de protección solar • Repelentes de insectos 	<ul style="list-style-type: none"> • Musks nitro, policiclicos y macrociclicos • Benzofenona, metilbenzilideno camfor. • N, N-dietiltoluamida
	Antisépticos		Triclosan, clorofeno
	Detergentes y sus metabolitos		Aquilfenoles etoxilados, alquilfenoles, alquilfenol carboxilados.
	Retardadores de llama		Difenil éteres polibrominados , Tetrabromo bisfenol A, Tris (2-cloroetil) fosfato
	Aditivos y agentes industriales		Agentes quelantes (EDTA) , sulfonates aromáticos
	Aditivos de gasolina		Dialquil éteres, Metl-t-butil éter (MTBE)
	Subproductos de desinfección		Yodo- TMMs, bromoácidos, bromoacetnitrilos, cianoformaldehido, bromato, NDMA.

1.3.3 Naproxeno: contaminante de preocupación emergente.

En general, se considera que entre los fármacos, los antibióticos son los de mayor importancia, ya que pueden generar una resistencia potencial por parte de los microorganismos. Sin embargo, existen otros compuestos farmacéuticos, especialmente los de carácter polar, como drogas antiinflamatorias ácidas y reguladores de lípidos que merecen especial atención.

Cerca de 30 millones de personas en el mundo consumen diariamente antiinflamatorios no esteroidales (AINEs), de los cuales el 40% aproximadamente son mayores de sesenta años. Este elevado consumo se debe, de acuerdo con Morales (2012), a sus acciones farmacológicas características que son: aliviar el dolor (acción analgésica), reducir la inflamación (acción antiinflamatoria) y reducir la fiebre (acción antipirética).

Los AINEs son un conjunto de fármacos analgésicos. Si bien, la mayoría de los componentes de este grupo comparten las tres acciones que lo definen (analgésica, antitérmica y antiinflamatoria), su eficacia relativa para cada una de ellas puede ser diferente. Asimismo, su toxicidad puede coincidir con la del grupo o puede ser más o menos específica, de ahí que su utilización clínica dependa tanto de su eficiencia como de su toxicidad relativa.

Pese a sus diversos beneficios, los AINEs comparten una capacidad elevada de provocar reacciones adversas de intensidad y gravedad diversa, como por ejemplo: irritación gástrica, problemas hemorrágicos, erupciones cutáneas, mareos, cefalea, ansiedad, visión borrosa, insuficiencia renal, etc., de las cuales los consumidores no son conscientes generalmente, por lo que sus toxicidades, aguda y crónica, revisten interés y constituyen un motivo de preocupación (Feria, 2005).

En la actualidad, numerosos estudios e investigaciones se han desarrollado en torno a la detección y tratamiento de agua y suelo contaminados con productos farmacéuticos, entre ellos el NPX, especialmente en el agua. El NPX es considerado un compuesto persistente en el ambiente debido a su constante descarga. De hecho, la cantidad de este compuesto que ingresa a las plantas de tratamiento municipal puede llegar al orden de gramos por día. Este compuesto puede ser rápidamente desmetilado y conjugado *in vivo* y foto-transformado en el ambiente. Sin embargo, estudios de ecotoxicidad han indicado que los subproductos de degradación del naproxeno son más tóxicos que el compuesto padre.

El organismo humano es capaz de metabolizar un porcentaje importante (99%) del antiinflamatorio ingerido, mientras que el restante se excreta a las aguas, junto con los metabolitos resultantes de la digestión del fármaco, a través de la orina; estas aguas contaminadas con naproxeno llegan a las Plantas de Tratamiento de Aguas residuales donde al final del tratamiento una pequeña fracción de estos compuestos pueden quedar retenidos en los biosólidos y, por lo tanto, si son utilizados como remediadores o fertilizantes en suelos agrícolas, pueden afectar al medio ambiente por su bioacumulación en estos suelos, convirtiéndolo al naproxeno en un contaminante emergente (Morales, 2012).

En la actualidad se dispone de numerosos fármacos que, aunque pertenecen a diferentes familias químicas, se agrupan bajo el término AINEs. Dentro de los más usados (Feria, 2005) se encuentran

los derivados del ácido propiónico (ibuprofeno, naproxeno y ketoprofeno) y un derivado del ácido acético (diclofenaco)

El naproxeno cuenta con propiedades analgésicas y antipiréticas, se emplea en el tratamiento de enfermedades reumáticas y esqueleto-musculares, tales como: artritis reumatoide, osteoartritis, espondilitis anquilosante, tendinitis, bursitis y gota aguda, también está disponible como sal sódica, que se absorbe más rápidamente en el tracto gastrointestinal. El NPX, [ácido (s)-2-(6metoxi-2naftil) propanoico] (Figura 3) y su sal sódica soluble en agua, son fármacos de la familia de los NSAID (fármacos anti-inflamatorios no esteroideos por sus siglas en inglés).

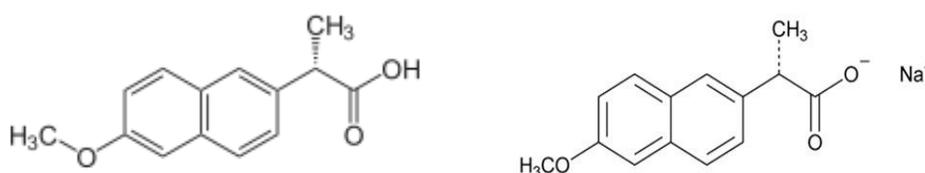


Figura 3. Estructura molecular del Naproxeno y Naproxeno sódico (Medina & Berrocal, 2008)

Tabla 4. Propiedades físicas y químicas del naproxeno (Medina J. & Berrocal, 2008) y (Herrera G., 2014)

PROPIEDAS FÍSICAS Y QUÍMICAS	
Referencia Cas	022204-53-1
Nombre químico	(S) -6-Metoxi-alfa-metil-2-Naftalenacetato(-)-Sódico
Fórmula molecular	$C_{14}H_{13}NaO_3$
Peso molecular	230.27 g/mol
Rotación específica	-15.30 _ -17.00
Punto de fusión	255 °C, con descomposición
Solubilidad en agua	15.9 mg/L(25°C)
Presión de vapor	1.89×10^{-6}
Constante de disociación ácida (pK_a)	4.9
Constante de Henry	$3.39 \times 10^{-10} \text{ atm} \cdot \text{m}^3 / \text{mol}$
Características	El Naproxeno Sódico es un polvo cristalino blanco ligeramente cremoso, soluble en agua y en metanol, ligeramente soluble en alcohol y ligeramente soluble en acetona, y prácticamente insoluble en cloroformo y tolueno.

1.4 TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS CON CONTAMINANTES CONVENCIONALES Y EMERGENTES

El grado de tratamiento requerido para un agua residual depende fundamental de los límites normativos de los vertidos para el efluente, y de los contaminantes que posee el agua a tratar. La tabla 5 presenta una clasificación convencional de los procesos de tratamiento de aguas residuales.

Tabla 5. Clasificación de los procesos convencionales de tratamiento de aguas (Ramalho, 1996; Metcalf & Eddy, 2004).

ETAPA	PROCESOS
Tratamiento primario	<ul style="list-style-type: none"> • Desbaste • Sedimentación • Flotación • Separación de aceites • Neutralización
Tratamiento secundario	<ul style="list-style-type: none"> • Proceso de lodos activados • Proceso de aireación extendida (u oxidación total) • Estabilización por contacto • Modificación del proceso de lodos activados convencional • Lagunas de aireación • Lagunaje • Filtros percoladores • Tratamiento anaerobio
Tratamiento terciario	<ul style="list-style-type: none"> • Microfiltración • Precipitación y coagulación • Adsorción (carbón activado) • Intercambio iónico • Ósmosis inversa • Electrodiálisis • Procesos de eliminación de nutrientes • Cloración y ozonización

El tratamiento primario se emplea para la eliminación de los sólidos en suspensión y materiales flotantes, impuesta por los límites, tanto de descarga al medio receptor como para poder llevar los efluentes a un tratamiento secundario, bien directamente, o pasando por una neutralización y homogenización.

El tratamiento secundario comprende tratamientos biológicos convencionales, elimina la materia orgánica biodegradable y restos en suspensión no retirados en tratamientos anteriores, mediante procesos microbianos que permiten acelerar los procesos naturales de eliminación de residuos, (Galicia; Pérez y Castellanos, 2008).

El tratamiento terciario tiene como objetivo fundamental la eliminación de contaminantes que no se eliminan con los tratamientos biológicos convencionales. La sistemática utilizada está basada

en los conceptos de procesos y operaciones unitarios. El objetivo final es el desarrollo de los principios de diseño de aplicación general, para cualquier tratamiento de aguas residuales, que permita conseguir una selección adecuada de los procesos y el diseño de los equipos requeridos.

Así bien, a lo largo de la historia las plantas de tratamiento de aguas residuales han sido diseñadas para la eliminación de materia orgánica y ciertos tipos de contaminantes, especialmente los que se especifican en las normas oficiales. Sin embargo, con base en el estudio de nuevos contaminantes como los emergentes, las aguas residuales requieren de tratamientos avanzados para una segura incorporación al medio ambiente.

- *Tratamientos físico-químicos*

Uno de los pasos más importantes en los procesos convencionales de depuración de agua residuales es la eliminación de sólidos en suspensión y de partículas coloidales que se mantienen de forma estable en el agua. La finalidad del tratamiento físico-químico es la eliminación de este tipo de materias. Este tratamiento es capaz de eliminar del 80 al 90% de la materia total suspendida, del 40 al 70% de la DBO y del 30 al 40% de la DQO.

La presencia de partículas sólidas disueltas en el agua son los principales contaminantes visibles de un agua residual; la turbiedad, la coloración, la suciedad, etc. pueden detectarse fácilmente en el agua.

Los sólidos de mayor tamaño pueden observarse a simple vista y, dejando el agua en reposo, se pueden separar bien por decantación o por flotación. En casos muy concretos, es posible y viable la separación por filtrado. Los pequeños sólidos, denominados coloides, con un tamaño comprendido entre 0.001 y 1 micra, no se aprecian a simple vista pero constituyen la causa principal de la turbiedad. Debido a la gran estabilidad en el agua, resulta imposible separarlos por decantación, flotación o filtración. Esta estabilidad se debe a que poseen cargas superficiales electrostáticas del mismo signo, generalmente negativas, que generan fuerzas de repulsión entre ellas y les impide aglomerarse para sedimentar. Básicamente, el tratamiento físico-químico para removerles puede estar compuesto por una fase de coagulación, otra de floculación y una decantación final, el cual tiene como objetivo la alteración del estado físico de estas sustancias mediante la adición de productos químicos para convertirlas en partículas capaces de ser separadas por sedimentación (Ambientum, 2004).

- *Tratamientos biológicos*

El tratamiento biológico busca la estabilización de la materia orgánica biodegradable disuelta y coloidal. Los procesos biológicos en las plantas de tratamiento de aguas residuales se llevan a cabo mediante una población de microorganismos muy diversificada, principalmente bacteriana y de hongos. Durante el tratamiento biológico del agua, los microorganismos transforman la materia orgánica del agua, las especies nitrogenadas y los fosfatos.

Existen dos categorías de tratamiento biológico del agua: aerobio y anaeróbico. En el caso del tratamiento aerobio se requiere la presencia de oxígeno para efectos de la descomposición de materia orgánica. Es decir, el agua es aireada con aire comprimido, incluso en algunos casos se realiza solamente con oxígeno.

En el tratamiento anaerobio (en los que la ausencia de O_2 y la presencia de especies inorgánicas como nitritos, nitratos y sulfatos como aceptores de electrones), se tiene transformación de especies nitrogenadas y remoción de materia orgánica por procesos como la desnitrificación. (Condorchem Envitech, s.f.; Metcalf & Eddy, 2004)

Cuando se tiene un efluente poco o no biodegradable y se desea depurarlo mediante un sistema biológico, una alternativa es el someterlo a un proceso en el que se incremente su biodegradabilidad al transformar las especies químicas en otras nuevas con diferentes propiedades.

- *Procesos avanzados*

Los tratamientos biológicos se han catalogado como la tecnología económicamente más viable en el tratamiento de aguas residuales municipales; sin embargo, permiten una remoción parcial o nula de contaminantes emergentes, los cuales en la mayoría de los casos son descargados en los efluentes de las plantas de tratamiento casi como ingresaron a estas. Es por esta razón que se busca tecnología más eficiente y de bajo costo, no solo para el tratamiento de aguas residuales, sino también para agua de consumo humano. En los últimos años se han estudiado sistemas de membrana, ya sean acoplados a biológicos (MBRs) o no (osmosis inversa, ultrafiltración y nanofiltración, etc.), y procesos de oxidación avanzada (POA), como Fenton, Fotocatálisis Heterogénea, etc. Estos sistemas son considerados una buena opción para remover concentraciones en trazas de contaminantes emergentes y/o para transformarlos en especies químicas con mayor biodegradabilidad, susceptibles de eliminarse en un proceso de tratamiento biológico convencional.

Los reactores biológicos de membrana (MBR) son considerados como una mejora al tratamiento microbiológico de aguas residuales, sin embargo debido a cuestiones económicas es limitada su aplicación como en plantas tratadoras de aguas industriales o municipales. Los reactores biológicos de membrana, nombre que se le da a la ultrafiltración aplicada como parte del tratamiento biológico o secundario de efluentes, se podrían considerar como sistemas que resultan de la combinación de un proceso biológico de tratamiento y de la separación por membrana de los agregados bacterianos o lodos en un proceso único (reactor biológico+ ultrafiltración), como lo expone Sainz (2005). Estos sistemas presentan considerables ventajas a los tratamientos biológicos convencionales debido a que se genera una baja carga de lodo en términos de la DBO, lo que hace que las bacterias se vean obligadas a mineralizar los compuestos orgánicos de poca biodegradabilidad, además el largo tiempo de vida del lodo da a las bacterias tiempo suficiente para adaptarse al tratamiento de sustancias resistentes. En un estudio se logró remover más del 90% de nonifenol y bisfenol utilizando tres unidades de MBRs y una unidad externa de ultrafiltración seguida de una absorción por medio de carbón activado granular (CAG), este sistema fue implementado para un agua residual proveniente de una planta de lixiviados de residuos vegetales (Wintgens, Gellenkemper y Melin, 2002). En este mismo trabajo también se sugirió como alternativa, un módulo de membrana de nanofiltración posterior del tratamiento con MBRs, donde se logró la retención del 70% de estos compuestos emergentes.

Por otro lado se han utilizado procesos de oxidación avanzados (POA), como ozono con peróxido de hidrogeno (O_3/H_2O_2), para tratar al ibuprofeno y al diclofenaco, con una eliminación

de hasta 90% de estos compuestos. De igual manera, se ha utilizado O_3 con radiación UV para tratar aguas con fragancias, metabolitos reguladores, bloqueadores y estrógenos (Ternes, Stuber, Herrmann, McDowell, Ried, Kampmann y Teiser, 2003). Usando un reactor a nivel laboratorio se evaluó la eficiencia de un tratamiento con ozono en la degradación de metabolitos NPEO, donde el ácido acético nonilfenol (NPE_1C) fue completamente mineralizado, el nonil fenol (NP) en un 80% y, en un 50%, el NP_1EO . Esto en tan solo 6 minutos de tratamiento en todos los casos (García, 2011).

- *Tratamientos combinados*

Los procesos avanzados se postulan como buena opción para el tratamiento de contaminantes emergentes; sin embargo, la desventaja se presenta en cuanto a un alto costo comparado con los procesos biológicos, aunque el uso de un proceso avanzado de oxidación como pre-tratamiento o post-tratamiento de un sistema de tratamiento biológico puede mejorar la biodegradabilidad de los contaminantes de las aguas residuales o lograr una casi completa remoción. Se han reportado diversas investigaciones que tratan sobre la combinación de procesos de oxidación química avanzada con biológicos, resaltando su gran potencial ante el problema del tratamiento de aguas contaminadas, difíciles de depurar por procesos convencionales, y con el prometedor objetivo de reutilizar esa agua y contribuir así con el cuidado medioambiental.

Para el tratamiento de agua con penicilina, por ejemplo, se ha investigado la ozonación y perozonación ($O_3+H_2O_2$) a diferentes concentraciones antes de someter el efluente a un tratamiento biológico de lodos activados; el resultado de esta investigación ha sido la remoción de 83% de la DQO no biodegradable. De igual manera se realizó un tratamiento satisfactorio de agua con estrógenos en un proceso combinado de ozonación y reactor de lecho móvil después de haberse sometido a un tratamiento convencional de lodos activados. Para el tratamiento de un común precursor farmacéutico como es la α -metilfenilglicina, se ha utilizado un proceso llamado Foto-Fenton, adicionado con H_2O_2 , como pre-tratamiento a un reactor de biomasa inmovilizada (IBR), logrando eliminar hasta el 95% del carbono orgánico total (COT), eliminación de la que 33% corresponde al sistema de oxidación avanzada y 62% al tratamiento biológico. En este mismo sistema combinado también se estudió la remoción de ácido nalidíxico (perteneciente al grupo de los quinolonas), logrando 100% de eficiencia en tan solo 190 minutos (García, 2011).

La oxidación de 4-clorofenol, a una concentración inicial de 400 mg/l, se realizó en un sistema de fotocatalisis heterogénea utilizando TiO_2 en suspensión como pre-tratamiento a un sistema biológico anaerobio de lodos activados en matraces Erlenmeyer de 250 ml. Al final del tratamiento combinado se logró una completa mineralización del contaminante. Una mezcla de cinco plaguicidas: metomil, dimetoato, oxamil, cimoxalin y pirimetanil fue mineralizada en un sistema combinado de oxidación avanzada y biológica (García S., 2011). Se utilizó un sistema solar de oxidación por fotocatalisis con TiO_2 y foto-Fenton en reactores de parábola compuesta (CPC) para alcanzar la biodegradabilidad de un agua residual en un reactor IBR; aquí se logró una mineralización de más del 90 % de cada plaguicida y una completa nitrificación. Recientemente se ha integrado, a nivel laboratorio, un MBR y un fotorreactor con TiO_2 para oxidar carbamazepina (CBZ), en donde la mayor parte de la demanda química de oxígeno (DQO) fue eliminada por el MBR y la oxidación fotocatalítica fue capaz de eliminar por completo la CBZ.

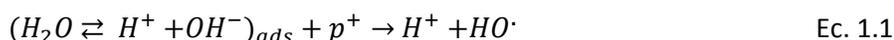
Hoy en día, los contaminantes emergentes siguen siendo ignorados y, además de no ser monitoreados, sus efectos adversos en la vida acuática y humana han sido reportados en diversas investigaciones (Leyva C., 2013), es por eso que el impacto sobre la salud y medio ambiente ha promovido el estudio de estos contaminantes y sus posibles opciones para su remoción con nuevos sistemas de tratamiento de aguas residuales. Diversos tratamientos han sido aplicados para la eliminación de estos contaminantes; como son la adsorción por carbón activado, procesos de oxidación (ozono y peróxido de hidrógeno), la coagulación/flotación, los procesos biológicos como lodos activados y la filtración por membranas. Los procesos por medio de carbón activado y membranas han demostrado ser los más eficientes para la remoción de contaminantes emergentes, pero poseen el inconveniente de que solo transfieren el contaminante a un fase sólida, que se vuelve en un nuevo residuo. Así también son varias las investigaciones que demuestran el gran potencial de los sistemas avanzados para la remoción de contaminantes emergentes, los cuales son principalmente utilizados como un pre y/o post tratamiento para obtener un agua con mayor biodegradabilidad. Desafortunadamente, la mayoría de las plantas tratadoras de aguas no cuentan con estos sistemas por lo que estos contaminantes están siendo arrojados al ambiente.

1.5 PROCESOS DE OXIDACIÓN QUÍMICA AVANZADA

El proceso de oxidación avanzada (POA) consiste en una oxidación química en condiciones de presión cercana a la atmosférica y a temperatura moderada (desde 20° hasta 80°C aproximadamente) hasta la mineralización de los contaminantes. El agente oxidante es una especie radical denominada hidroxilo (HO^\cdot), especie química con una elevadísima capacidad oxidante. Estos procesos de oxidación avanzada son capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes no biodegradables, tanto orgánicos como algunos inorgánicos.

Un tratamiento químico de aguas residuales por POA puede dar lugar a la mineralización completa de los contaminantes hasta CO_2 , agua y compuestos inorgánicos, o al menos, permite su transformación en productos más inocuos.

Los POA, aunque usan sistemas reactantes diferentes, incluyendo los procesos de degradación fotoquímica (UV/O_3 , UV/H_2O_2 y reactivos foto-Fenton), fotocátalisis (TiO_2/UV), tienen una característica química común: la producción de radicales HO^\cdot . Estos radicales son especies muy reactivas y reaccionan con la mayoría de las moléculas orgánicas, caracterizándose por una baja selectividad. La reacción de oxidación (reacción 1.1 y 1.2) puede ser de baja eficiencia en fase orgánica gaseosa o líquida; por el contrario, tan pronto el agua está presente, la reacción se puede dar hasta la total oxidación. Esto se atribuye a la fotogeneración de estas especies oxidantes no selectivas, los radicales HO^\cdot , procedentes de agua o de los grupos HO^\cdot adsorbidos en la superficie del dióxido de titanio.



Los radicales HO \cdot son conocidos como el segundo mejor agente oxidante después del flúor. En consecuencia, su presencia hace más prometedora la aplicación medioambiental de la fotocatálisis heterogénea (Herman, 2005).

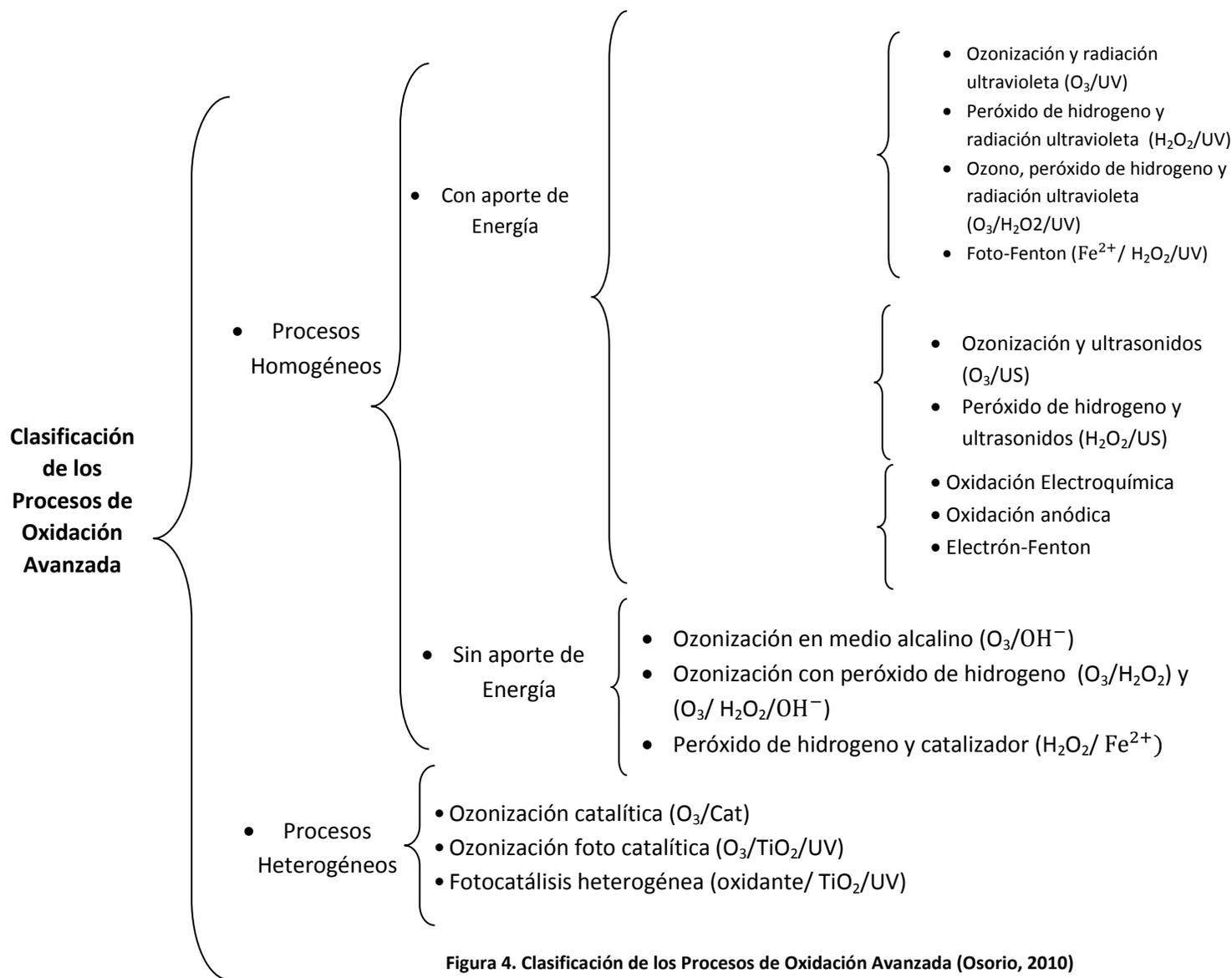


Figura 4. Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada (Osorio, 2010)

1.5.1 Fotocatálisis heterogénea

Por diversas razones, el proceso de tratamiento y/o purificación de aguas mediante fotocátalisis heterogénea con dióxido de titanio como catalizador es, hoy por hoy, una de las aplicaciones fotoquímicas que más interés ha despertado entre la comunidad científica internacional. Por un lado, la fotocátalisis heterogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes. Por otro lado, la posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía le otorga un importante y significativo valor medioambiental: el proceso constituye un claro ejemplo de tecnología sostenible (Blanco, s.f.).

Se define la fotocátalisis heterogénea solar como la aceleración de una foto reacción química (reacción inducida por la presencia de la luz) mediante la presencia de un catalizador y energía solar. El término fotocátalisis incluye un proceso según el cual se produce una alteración fotoquímica de alguna especie química como resultado de la absorción de radiación por otra especie fotosensible, que en este caso se trata del catalizador (Blanco, 2005)

1.5.2 Principio de la catálisis heterogénea

En procesos heterogéneos, el mecanismo de fotorreacción (reacciones, 1.3, 1.4 y 1.5) comienza cuando un semiconductor del tipo calcogénico (óxidos TiO_2 , ZnO , etc., o sulfuros) es iluminado con fotones cuya energía es igual o mayor a energía de banda prohibida o de band -gap E_G ($h\nu \geq E_G$). En esta situación (Figura 5), tiene lugar una absorción de esos fotones y la creación en el seno del catalizador de pares electrón-hueco (e^- y h^+) los cuales se disocian en foto-electrones libres en la banda de conducción y foto-huecos en la banda de valencia (Blanco, 2005).



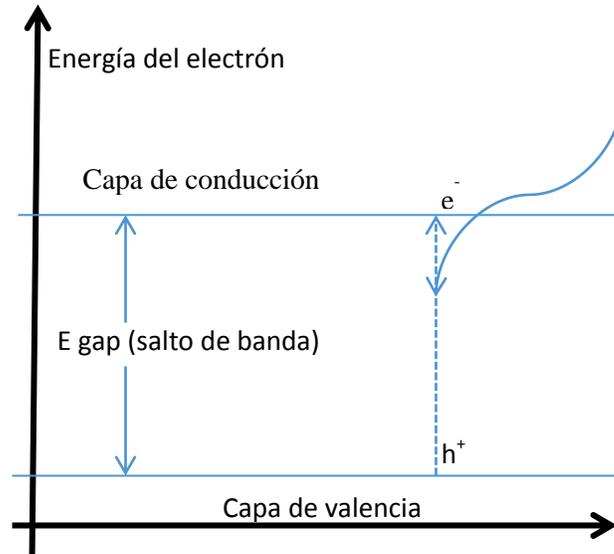


Figura 5. Diagrama energético de un semiconductor durante el proceso de fotoexcitación (Blanco, 2005)

La fotocatalisis heterogénea puede llevarse a cabo en diversos medios de reacción: en fase gaseosa, fases líquidas orgánicas puras o soluciones acuosas. El proceso general puede ser descompuesto en cinco pasos:

1. Transferencia de los reactantes en la fase fluida a la superficie
2. Adsorción de un menos uno de los reactivos $h\nu > E_{\text{gap}}^+$
3. La reacción en la fase adsorbida sobre TiO_2 (o del catalizador empleado)
4. La desorción del producto (s)
5. La eliminación de los productos de la región de interfaz y su transporte hasta el seno de la fase fluida

La reacción fotocatalítica se produce en la fase adsorbida (Paso N ° 3). La única diferencia con la catálisis convencional es el modo de activación del catalizador en el que la activación térmica se sustituye por una fotónica (Herrmann, 2010).

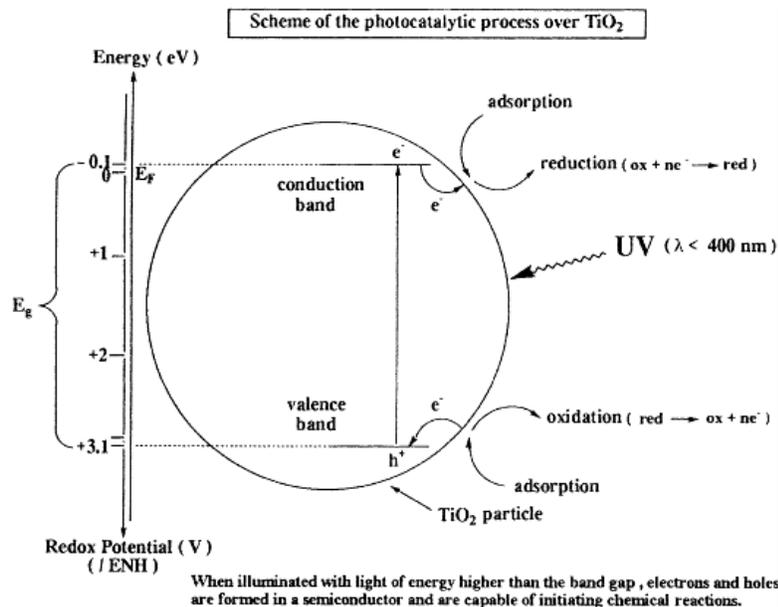


Figura 6. Diagrama de bandas clásico de energía de una partícula esférica de titanio, (Herrmann, 1999)

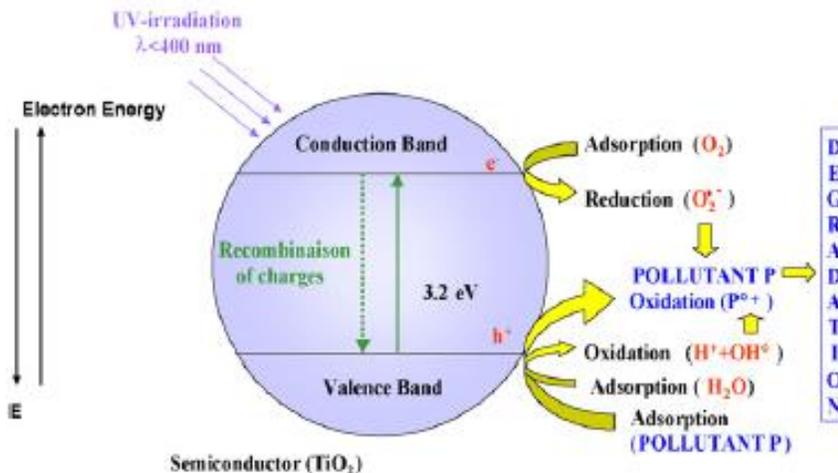


Figura 7. Diagrama de bandas revisado de energía de una partícula esférica de titanio (Hermann, 2010)

Así, cuando un catalizador semiconductor (SC) de tipo calcogenuro (óxidos o sulfuros) es iluminado con fotones cuya energía es igual o superior a la de la energía del *bandgap* E_G ($h\nu = E_G$), ocurre una absorción de estos fotones y una creación dentro del conjunto de pares electrón-hueco, que se disocian en fotoelectrones libres en la banda de conducción y en fotohuecos en la banda de valencia (Figuras 6 y 7). Simultáneamente, 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 verifica una transferencia de electrones hacia las moléculasceptoras, mientras que un fotohuevo positivo es transferido a una molécula donara (en realidad la transferencia del hueco corresponde a la cesión de un electrón por parte del donador al catalizador).



Cada ion formado subsiguientemente reacciona para formar los intermediarios y los productos finales. Como consecuencia de las reacciones 1.6-1.8, la excitación fotónica del catalizador aparece como el primer paso de la activación de todo el sistema de catálisis. De allí que el fotón eficiente debe considerarse como un reactivo y el flujo de fotones como una fase fluida especial, la *fase electromagnética*. La energía del fotón debe adecuarse a las propiedades de absorción del catalizador, no de los reactivos. La activación para el proceso fotocatalítico que no se acompaña por otro, inicia por la excitación del sólido pero no por la de los reactivos, de forma que en el proceso fotocatalítico ideal *no hay proceso fotoquímico en la fase adsorbida*.

La actividad fotocatalítica o el rendimiento cuántico puede verse reducido por la recombinación de electrones-hueco para formar un centro neutro N, según se describe en la figura 8, con liberación de una cantidad de energía E (igual a la del fotón absorbido), normalmente en forma de calor.

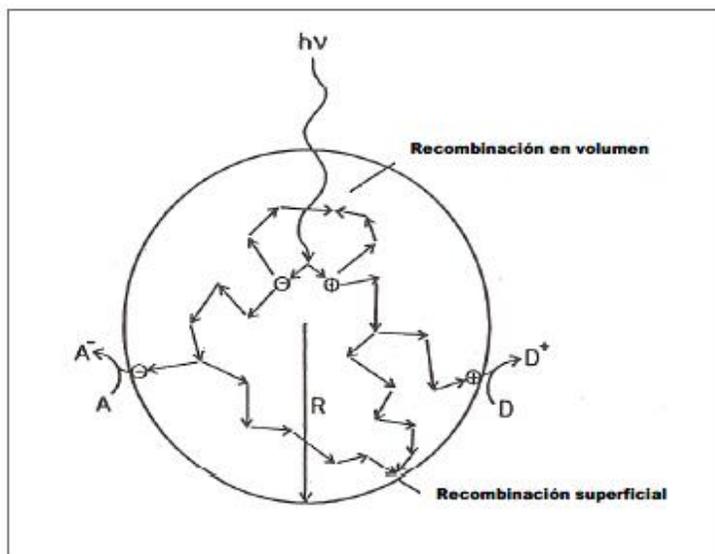


Figura 8. Destino de los electrones y de los huecos dentro de una partícula esférica de titanio en presencia de moléculas aceptoras (a) y donadoras (D). (Herrmann, 2010)

1.5.3 Catalizadores

Los materiales semiconductores, son los catalizadores usados generalmente para llevar a cabo el proceso de la fotocatalisis. Algunos calcogenuros (óxidos y sulfuros): TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Sb_2O_4 , CdS , ZnS , etc., se han utilizado como catalizadores. Se observa en general que los mejores desempeños fotocatalíticos, con máximos rendimientos, se obtienen siempre con dióxido de titanio.

De entre las opciones de catalizador, la selección de uno u otro, ha de considerar factores como la eficiencia, la estabilidad química, la facilidad de retenerlo o separarlo del efluente, el costo y sus impactos ambientales. Al día de hoy, la opción más estudiada ha sido el dióxido de titanio (TiO_2) debido a que satisface prácticamente todos estos factores

- **Dióxido de titanio como fotocatalizador**

El óxido de titanio o dióxido de titanio es un compuesto químico cuya fórmula es TiO_2 . El TiO_2 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.

El óxido de titanio tiene propiedades que lo hacen muy útil: refleja prácticamente toda la radiación visible que le llega y mantiene su color de forma permanente; y es una de la sustancias con un índice de refracción más alto (2.4, como el diamante), incluso pulverizado y mezclado, y por esta misma razón es muy opaco (esta propiedad sirve para proteger un poco de la luz del sol); (Morales, 2012)

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 compuestos (Martínez, 2014).

Es un fotocatalizador muy eficaz acelerando las reacciones químicas provocadas por la radiación luminosa. El óxido de titanio absorbe radiación electromagnética de la región UV. Es un anfoterico muy estable químicamente y no es atacado por la mayoría de los agentes orgánicos e inorgánicos,. 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 e inferior). (Martínez, 2014).

El proceso fotoquímico heterogéneo mediante TiO_2 se muestra en la Fig.9, donde la luz de longitud de onda inferior a la correspondiente a la energía del *band gap* (387 nm) del catalizador TiO_2 , promueve el paso de un electrón desde la banda de valencia hasta la banda de conducción para generar, en presencia de agua, radicales hidroxilo (HO^\bullet), (Blanco, 2005).

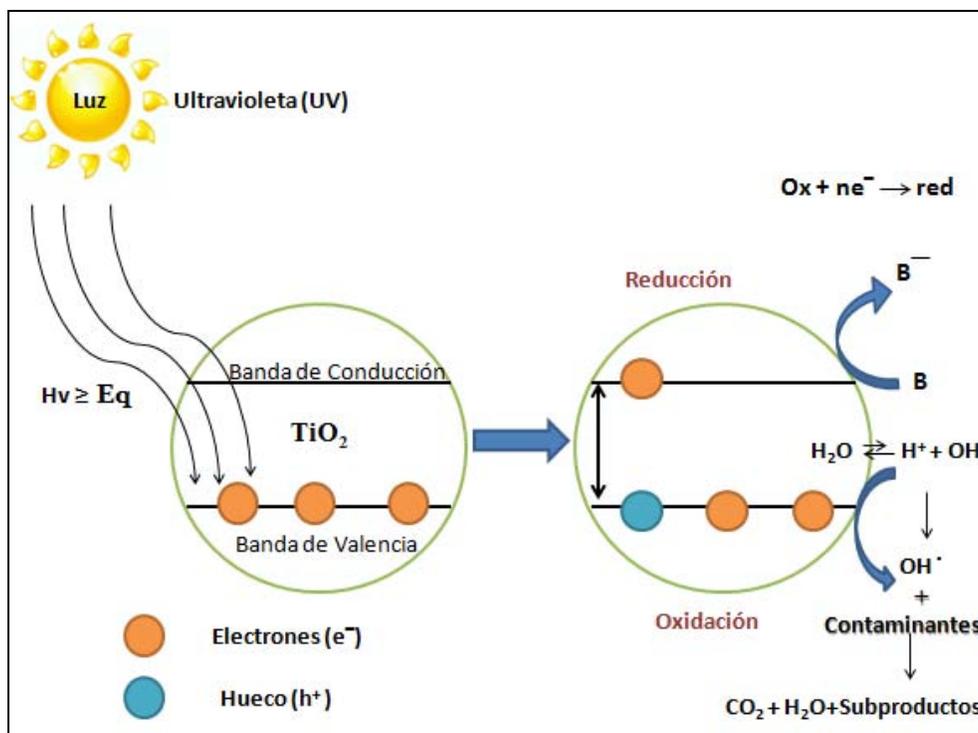
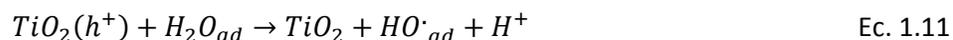


Figura.9 Esquema de proceso fotocatalítico heterogéneo en la partícula de TiO_2

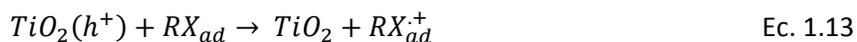
El evento inicial en el proceso fotocatalítico es la absorción de la radiación con la formación de pares electrón-hueco.



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



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 partículas de catalizador. 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.

1.5.4 Cinética de reacción

Es necesario conocer el mecanismo de los procesos fotocatalíticos para determinar la ecuación de velocidad y optimizar las condiciones de operación y de diseño de un reactor. Sin conocer todas las especies que intervienen en el proceso esto es muy complejo, de modo que se han desarrollado varios modelos para formular ecuaciones de velocidad de reacción a las que se pueda ajustar los datos obtenidos en los ensayos cinéticos, para obtener las constantes de las reacciones fotocatalíticas (Portela, 2008).

Con base en estos estudios, se ha observado que la velocidad de degradación de ciertos compuestos orgánicos por fotocatalisis heterogénea sigue el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (L-H) (Herrmann, 1999), y se fundamenta en el carácter superficial de estas reacciones, que convierte los fenómenos de adsorción en decisivos:

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

- i. 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.
- ii. 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

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

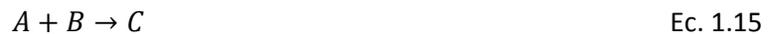
mecanismo de una reacción fotocatalítica se da a través de un mecanismo L-H cuando una relación lineal recíproca es obtenida entre la velocidad de reacción y la concentración en la superficie del sustrato en la solución (Martínez, 2014). La ecuación 1.12 reproduce los resultados experimentales de la velocidad de reacción r para una reacción fotocatalítica:

$$r = \frac{kKC}{KC+1} \quad \text{Ec. 1.14}$$

Donde r es la velocidad de reacción por gramo de catalizador, 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 y C es la concentración del sustrato en el seno de la fase líquida al equilibrio.

La ecuación 1.14 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 limitante. Esto indica que la fotocatalisis heterogénea además de seguir un mecanismo del tipo Langmuir-Hinshelwood, también presenta una cinética de primer orden.

En catálisis heterogénea, para una reacción bi-molecular, se tiene:



Para la reacción presentada en la ecuación 15 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:

$$r_{neta} = r_{ads_A} - r_{des_A} \quad \text{Ec. 1.19}$$

$$r_{ads_A} = K_{ads} C_A \overline{C}_v \quad \text{Ec. 1.20}$$

$$r_{des_A} = K_{des} \overline{C}_A \quad \text{Ec. 1.21}$$

Donde C_A es la concentración de reactivo A en la fase fluida, \overline{C}_v es la concentración de sitios vacíos en la superficie del catalizador y \overline{C}_A es la concentración de A adsorbido en la superficie del catalizador.

La ecuación 1.21 queda como:

$$r_{neta} = K C_A \bar{C}_v - K_{des} \bar{C}_A \quad \text{Ec. 1.22}$$

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

$$K_{ads} C_A \bar{C}_v = K_{des} \bar{C}_A \quad \text{Ec. 1.23}$$

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

$$\bar{C}_m = \bar{C}_v + \bar{C}_A \Rightarrow \bar{C}_v = \bar{C}_m - \bar{C}_A \quad \text{Ec. 1.24}$$

Sustituyendo la ecuación 1.24 en la 1.23 se tiene que:

$$K_{ads} C_A (\bar{C}_m - \bar{C}_A) = K_{des} \bar{C}_A \quad \text{Ec. 1.25}$$

$$\frac{K_{ads}}{K_{des}} C_A (\bar{C}_m - \bar{C}_A) = \bar{C}_A \quad \text{Ec. 1.26}$$

$$\frac{K_{ads}}{K_{des}} C_A (\bar{C}_m - \bar{C}_A) - \bar{C}_A = 0 \quad \text{Ec. 1.27}$$

Despejando para \bar{C}_A se tiene:

$$\frac{K_{ads}}{K_{des}} C_A \bar{C}_m = \bar{C}_A + \frac{K_{ads}}{K_{des}} C_A \bar{C}_A \quad \text{Ec. 1.28}$$

$$\bar{C}_A = \frac{\frac{K_{ads}}{K_{des}} C_A \bar{C}_m}{1 + \frac{K_{ads}}{K_{des}} C_A} \quad \text{Ec. 1.29}$$

$$\frac{\bar{C}_A}{\bar{C}_m} = \frac{\frac{K_{ads}}{K_{des}} C_A}{1 + \frac{K_{ads}}{K_{des}} C_A} \quad \text{Ec. 1.30}$$

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

$$K_{des} = \frac{K_{ads}}{K_A} \Rightarrow K_A = \frac{K_{ads}}{K_{des}} \quad \text{Ec. 1.31}$$

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

$$\theta_A = \frac{\bar{C}_A}{\bar{C}_m} \quad \text{Ec. 1.32}$$

Considerando que la absorción del catalizador se describe satisfactoriamente por la isoterma de Langmuir y con referencia a Hermann(2005), sustituimos la ecuación 1.31 y en la ecuación 1.32 se obtiene:

$$\theta_A = \frac{K_A C_A}{1 + K_A C_A} \quad \text{Ec. 1.33}$$

Donde K_A es la constante de adsorción y representa el cociente de las constantes de adsorción y de desorción de A sobre el adsorbente y C_A representa la concentración en la fase líquida del reactivo.

Para la ecuación 1.15, la velocidad de reacción puede describirse de la siguiente manera:

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = k * \theta_A \quad \text{Ec. 1.34}$$

Donde r es la tasa de reacción, expresada en masa/ (volumen*tiempo), k es la constante cinética de la reacción, C_A la concentración del reactivo A (masa/volumen) y θ_A es la fracción de cobertura del catalizador por el contaminante por adsorción. Sustituimos la ecuación 1.33 en la ecuación 1.34 y tenemos:

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = k * \frac{K_A C_A}{1 + K_A C_A} \quad \text{Ec. 1.35}$$

La cual se resuelve y da la expresión implícita

$$\frac{\ln \frac{C_{A0}}{C_A}}{C_{A0} - C_A} = -K + k * K * \frac{t}{C_{A0} - C_A} \quad \text{Ec. 1.36}$$

Se propone en diversas fuentes (Herrmann, 2005; Prieto *et al.*, 2005) que es adecuado el simplificar la ecuación anterior para el caso en que $K \cdot C_A \ll 1$, con lo que si $C_A \ll 1 \times 10^{-3} \text{M}$ se tiene:

$$r = -\frac{dC_A}{dt} \approx k * K * C_A = k_{app} * C_A \quad \text{Ec. 1.37}$$

Donde K_{app} es la constante cinética de pseudo orden 1. Esta expresión diferencial puede resolverse fácilmente para obtener el comportamiento de C_A con respecto al tiempo t (irradiancia UV constante y concentración inicial de contaminantes baja), obteniendo:

$$-\ln \left(\frac{C_A}{C_{A0}} \right) = k_{app} * t \quad \text{Ec. 1.38}$$

Para el caso de fotocatalisis heterogénea, la única diferencia con respecto a la catálisis heterogénea convencional es la manera de activar el catalizador, ya que en la fotocatalisis heterogénea son los fotones de un contenido energético mayor que la energía de banda prohibida (E_g) del catalizador los que inician la reacción. Así, cada uno de estos fotones incide sobre una molécula del catalizador y generan la migración de un electrón desde la capa de valencia hasta la de conducción, generando un par hueco – electrón. Esto es comentado ampliamente por Herrmann (2005), Blanco y Malato (1996), etc.

Comúnmente, se ha descrito la cinética de las reacciones fotocatalíticas con el modelo de Langmuir – Hinshelwood para reactores fotocatalíticos impulsados tanto por la radiación UVA y/o UVB de una lámpara, como para aquellos cuya fuente de radiación es el Sol. Sin embargo, considerando que cada electrón con $h\nu > E_g$ incidente sobre una molécula de catalizador genera un par hueco – electrón, debe considerarse relevante el usar la energía recibida (E_{acc}) por el reactor a lo largo del tiempo de reacción como la variable de control y vincularla con la expresión de Langmuir – Hinshelwood en la descripción de la cinética de un reactor fotocatalítico, tanto para sistemas con una fuente de energía de irradiancia ultravioleta (G_{UV}) constante, como para aquellos con G_{UV} variable con respecto al tiempo. Desde luego, en la operación de un reactor de estos tipos, el tiempo será la variable de control por la simplicidad que representa, pero siempre con la posibilidad de vincularlo con la energía recibida (por ejemplo, en moles de fotones en el espectro UV, Joules de energía UV, etc.).

1.6 RADIACIÓN SOLAR UV

El aprovechamiento de la energía solar, como fuente de energía útil tiene un doble objetivo ahorrar en energías no renovables, sobre todo energía fósil y energía nuclear, y por otro amortiguar el impacto ambiental generado por ellas.

Si intentamos aprovechar esta energía de la mejor manera posible, deberemos conocer bien algunas de sus características más importantes, tales como: horas del sol para una determinada posición geográfica determinada, cantidad de energía recibida por metro cuadrado y unidad de tiempo, etc. (Jutglar, 2004).

En el caso de la fotocatálisis heterogénea, se necesita energía UV. El Sol puede aportar energía UVA con intensidades de hasta 40 W/m², por lo que es técnicamente factible su aprovechamiento en esta aplicación.

1.6.1 Energía solar

El Sol es una estrella, formada casi toda por hidrógeno y una pequeña proporción de helio, en la que se desarrolla una gran cantidad de energía, debido a una reacción nuclear y fusión, reacción que tienen lugar gracias a las altas temperaturas y presiones que se alcanzan en su interior.

La energía generada en su interior se transmite a la fotosfera mediante mecanismos de convección, llega a la zona llamada a la inversión y finalmente a la cromosfera y la corona. Estas últimas son transparentes, lo cual hace que el Sol no se comporte exactamente como un cuerpo negro aunque, para la mayoría de aplicaciones prácticas de la energía solar, se considere que su temperatura aparente es de 5.800 K; que es la temperatura que debería tener un cuerpo negro ideal para que radiara una energía equivalente a la radiada por el Sol (Mendoza, 2012).

- **Radiación solar**

La radiación solar es el flujo de energía que recibimos del Sol en forma de ondas electromagnéticas que permite la transferencia de energía solar a la superficie terrestre. Estas ondas electromagnéticas son de diferentes frecuencias y aproximadamente la mitad de las que recibimos están entre los rangos de longitud de onda de 0.4 [μm] y 0.7 [μm], y pueden ser detectadas por el ojo humano, constituyendo la luz visible. De la otra mitad, la mayoría se sitúa en

la parte infrarroja espectro y una pequeña parte en la ultravioleta. En función de cómo inciden los rayos en la Tierra se distinguen tres componentes de la radiación solar:

Directa: es la que se recibe directamente desde el sol en línea recta, sin que se desvíe en su paso por la atmósfera. Es la mayor y la más importante en las aplicaciones fotovoltaicas, pero no siempre es la mayor en el caso de la irradiancia UV.

Difusa: es la que se recibe del sol después de ser desviada por dispersión atmosférica. Es radiación difusa la que se recibe a través de las nubes, así como la que proviene del cielo azul. De no haber difusa, el cielo se vería negro aún de día, como sucede por ejemplo en la luna.

Reflejada: es la radiación directa y difusa que se recibe por reflexión en el suelo u otras superficies próximas

Global: es la radiación total incidente sobre una superficie, que es el resultado de la sumatoria de la radiación directa, la difusa y la reflejada.

$$\text{Radiación solar global} = \text{directa} + \text{difusa} + \text{reflejada} \quad \text{Ec. 1.39}$$

- **Irradiancia solar**

Es la tasa a la que la energía radiante llega a una superficie, por unidad de área. Se expresa en W/m^2 o equivalentes. Cuando se habla de la irradiancia solar, se usa el símbolo G con subíndices que indiquen si es directa, difusa o global (Mejía, 2013).

- **Irradiación solar**

La irradiación también conocida como insolación se refiere a la cantidad de energía solar recibida durante un determinado periodo de tiempo. Se expresa en J/m^2 (Rufes, 2010)

1.6.2 Causas de las variaciones de la radiación solar en la tierra

La Tierra en su desplazamiento por la órbita solar realiza dos movimientos principales, el de rotación sobre su propio eje y el de traslación alrededor del Sol, que determinan la cantidad de luz y calor que llega a cada lugar de la superficie terrestre a lo largo del día y del año.

- **Declinación solar**

El plano en el cual la tierra gira en torno al Sol se denomina plano eclíptico. La Tierra gira sobre sí misma alrededor de un eje denominado eje polar, el cual se encuentra inclinado aproximadamente 23.5° de la normal del “plano eclíptico”. La rotación de la Tierra alrededor de este eje ocasiona los cambios diurnos en la radiación solar que incide en el planeta Tierra y la posición de este eje relativo al Sol causa los cambios estacionales en la radiación solar. El ángulo entre el eje polar y la normal al plano eclíptico permanece sin cambios. Aunque el ángulo que forma el plano ecuatorial y la línea que une los centros del Sol y la Tierra cambia cada día, de hecho cambia en cada instante. Este ángulo es llamado “declinación solar” y es representado por la letra griega δ .

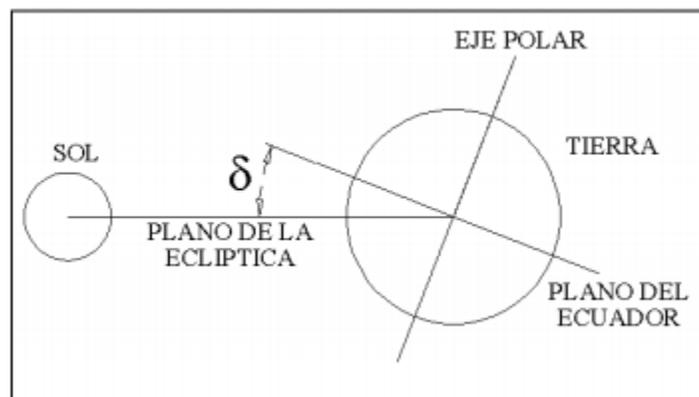


Figura 10. Declinación solar (Mendoza, 2012)

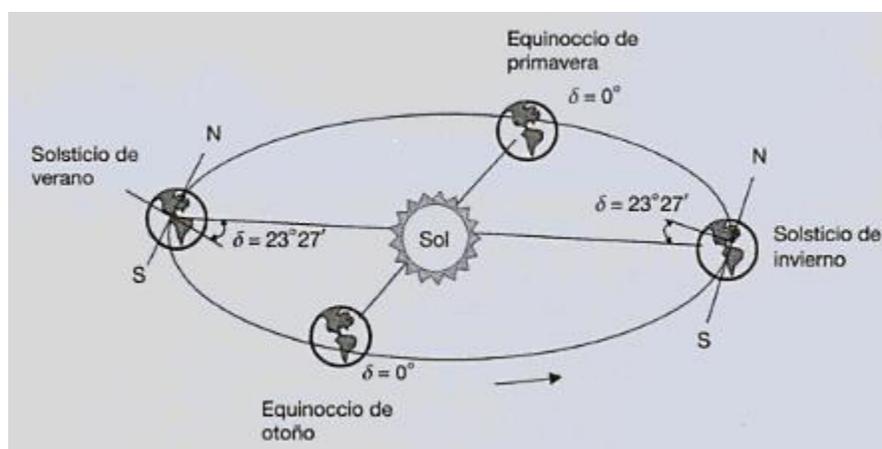


Figura 11. Variación del ángulo de inclinación durante el año (Jutglar, 2004).

- **Las estaciones, equinoccios y solsticios**

El cambio de las estaciones a lo largo del año se produce al darse la particularidad de que el eje de rotación de la Tierra se encuentra inclinado respecto del plano de la órbita, esto hace que los rayos del Sol incidan de forma diferente a lo largo del año en cada hemisferio.

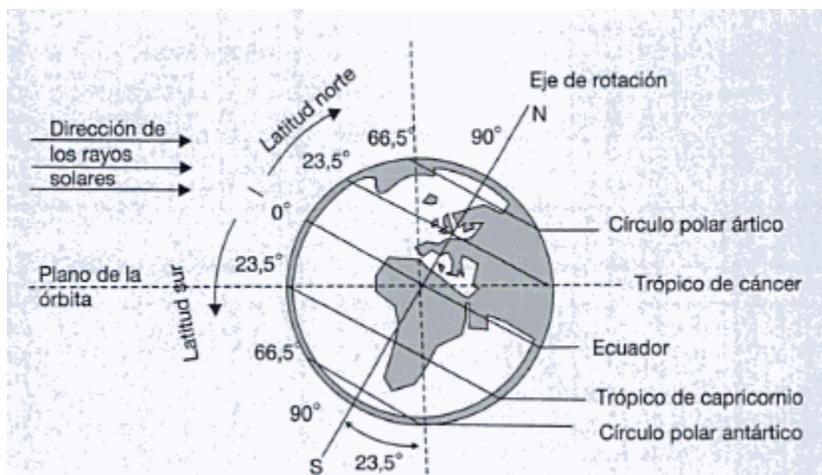


Figura 12. Esquema de líneas imaginarias del planeta tierra (Jutglar, 2004)

- **Coordenadas geográficas**

Un punto sobre la esfera terrestre se puede situar utilizando el sistema de coordenadas geográficas, siendo éstas la latitud, que es el ángulo formado por la vertical a la Tierra en dicho punto y el plano del Ecuador, y la longitud, ángulo que forma el meridiano que pasa por dicho punto con el meridiano de Greenwich.

La latitud determina la inclinación con la que caen los rayos del Sol y la diferencia de la duración del día y la noche. Cuanto más directamente incide la radiación solar, más calor aporta a la Tierra. Las variaciones en latitud son causadas por la inclinación del eje de rotación de la Tierra. El ángulo de incidencia de los rayos del Sol no es el mismo en verano que en invierno siendo la causa principal de las diferencias estacionales (Mendoza, 2012).

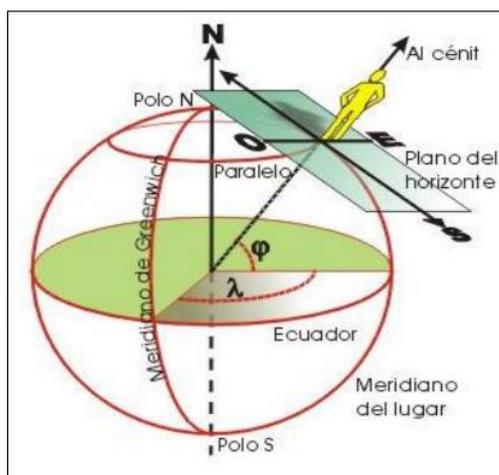


Figura 13. Representación gráfica de las coordenadas geográficas latitud y longitud de un punto sobre la esfera terrestre (Mendoza, 2012).

- **Posicionamiento del Sol respecto a la superficie terrestre**

Desde el punto de vista de un observador sobre la superficie de la Tierra, el Sol describe un arco desde su salida (orto) hasta su puesta (ocaso). Por definición, a mitad de su recorrido, es decir, en el mediodía solar, el Sol pasa por el meridiano local. Se denomina cenit a la vertical desde un punto cualquiera de la Tierra al corte con la hipotética trayectoria de la esfera solar, (Mendoza, 2012).

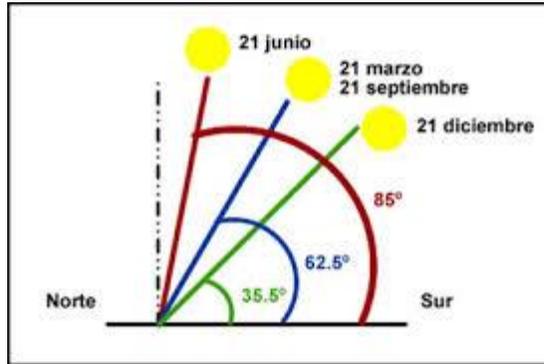


Figura 14. Movimiento aparente del sol en el cielo en función de la hora del día y la época del año en el hemisferio norte (Mendoza, 2012)

1.7 REACTOR SOLAR FOTOCATALÍTICO TIPO CPC

Para la elaboración de un reactor fotocatalítico se deben considerar diversos factores. En este tipo de reactores además de tener que conseguir un buen contacto entre los reactivos y el catalizador, se busca lograr una exposición eficiente del catalizador a la luz útil para el proceso (distribución óptima de luz dentro del reactor (Martínez, 2014).

Los Colectores de parábola compuesta (CPC) surgieron en los años 70 para lograr concentración solar mediante dispositivos estáticos, ya que consiguen concentrar sobre el receptor toda aquella radiación que llega dentro del denominado ángulo de aceptación del captador (Blanco, 2005).

1.7.1 Características geométricas y ópticas de los colectores tipo CPC

Los captadores de parábola compuesta constituyen una buena opción para aplicaciones de fotocátalisis solar. Estos son captadores estáticos con una superficie reflejante que sigue una involuta y una curva parabólica alrededor de un reactor (en aplicaciones térmicas sería un receptor) cilíndrico. En este caso, el receptor es el reactor cilíndrico, aunque los colectores pueden ser planos horizontales y/o verticales, irregulares o de tipo triangular, existiendo expresiones matemáticas para definir las curvas de los espejos del colector para cada tipo de receptor.

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-reactor (Martínez, 2014).

Estos dispositivos concentradores han demostrado poseer una de las mejores ópticas para sistemas de baja concentración y pueden ser diseñados con un $FC=1$ (factor de concentración), teniendo así las ventajas tanto de los CCPs como de los sistemas estáticos.

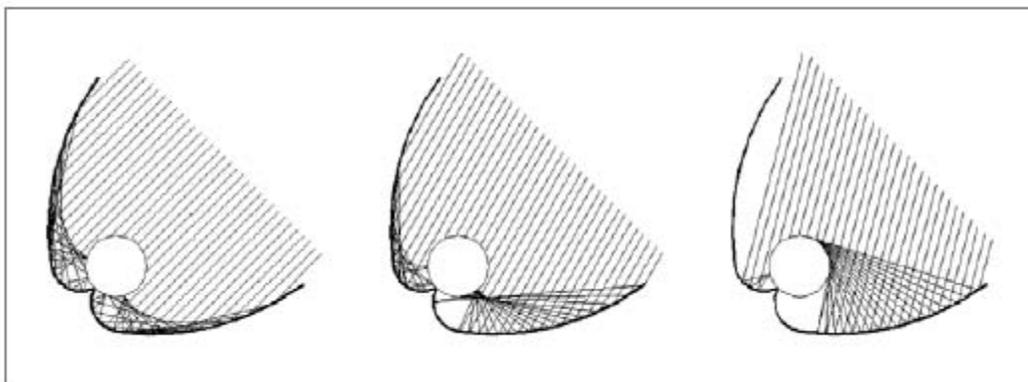


Figura 15. Reflexión sobre un reactor CPC: toda la luz solar que llega al apertura del captador será reflejada alrededor del reactor tubular (Blanco, 2005).

Gracias al diseño de su superficie reflectante, cuando se construyen con $RC = 1$, casi toda la radiación que llega al área de apertura del colector (no sólo la directa, también la difusa) puede ser recogida y estar disponible para el proceso fotocatalítico en el reactor. La radiación UV reflejada por el CPC es además distribuida alrededor de la parte trasera del tubo fotorreactor y, como resultado, la mayoría de la circunferencia del tubo fotorreactor se encuentra iluminada (Blanco, et al., 2012)

1.7.2 Diseño geométrico del reflector para el reactor solar tipo CPC

Para el diseño del reflector se define primero el origen de un sistema de coordenadas cartesiano como el centro del absorbedor cilíndrico (tubo de vidrio) de radio r y se denomina al eje y como el eje óptico del concentrador.

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 (O es el centro del tubo receptor), y la tangente al tubo receptor en el punto R , dada por el segmento RS (Blanco, 2005).

Así de esta manera se llega a la definición de uno de los parámetros de mayor importancia en el diseño de un reactor CPC; el ángulo de aceptación, que es el rango angular dentro del cual todos los rayos incidentes en el plano de apertura de colector van a incidir directamente sobre el reactor, o bien a ser reflejados sobre él, sin necesidad de mover el conjunto. (Blanco, 2012)

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 . 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.

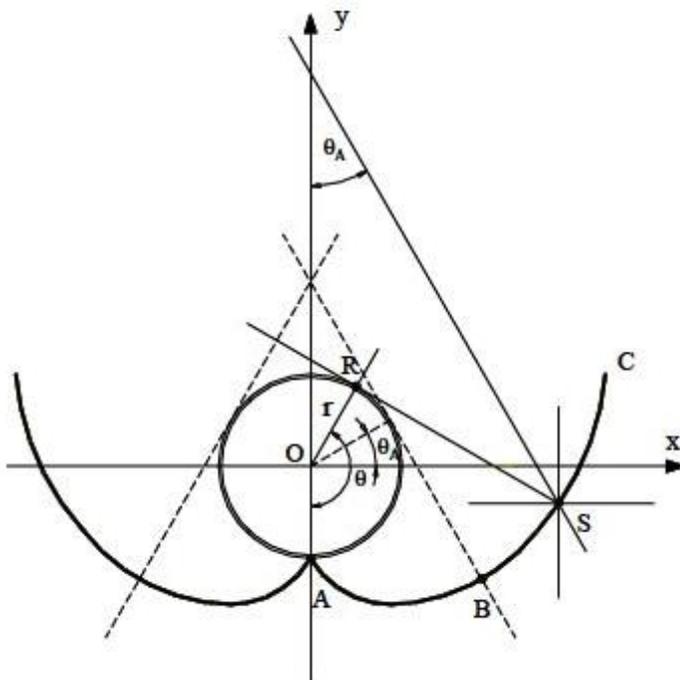


Figura 16. Parámetros importantes para la construcción de un colector de parábola compuesta (CPC)

El CPC para aplicaciones fotoquímicas debe ser simétrico y lograr la proporción de concentración ideal dirigida a un reflector que está compuesto de dos diferentes tipos de curvas:

1. La sección de evolvente o cúspide, la parte cercana al receptor (curva AB en la Fig. 16), y
2. La sección superior del reflector, en forma de parábola (curva BC en la Fig. 16), (Baum & Gordon, 1984).

Con las variables ya mencionadas, se podrá obtener la ecuación explícita para un reflector CPC con un reactor tubular y con $RC = 1$, cuyos espejos están conformados exclusivamente por la curva 1. Las coordenadas de la involuta en el plano x-y están dadas en términos de las coordenadas polares:

$$x = r(\sin \theta - \theta \cos \theta) \quad \text{Ec. 1.40}$$

$$y = r(-\cos \theta - \theta \sin \theta) \quad \text{Ec. 1.40}$$

Donde

$$0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2} + \theta_A \quad \text{Ec. 1.40}$$

En la práctica, para diseñar un CPC es necesario conocer la relación de concentración deseada. A partir del conocimiento de la relación de concentración geométrica se calcula el ángulo de aceptación. La relación de concentración geométrica de un colector CPC viene dada por:

$$RC = \frac{1}{\sin \theta_{max}} \quad \text{Ec. 1.41}$$

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 reactor.

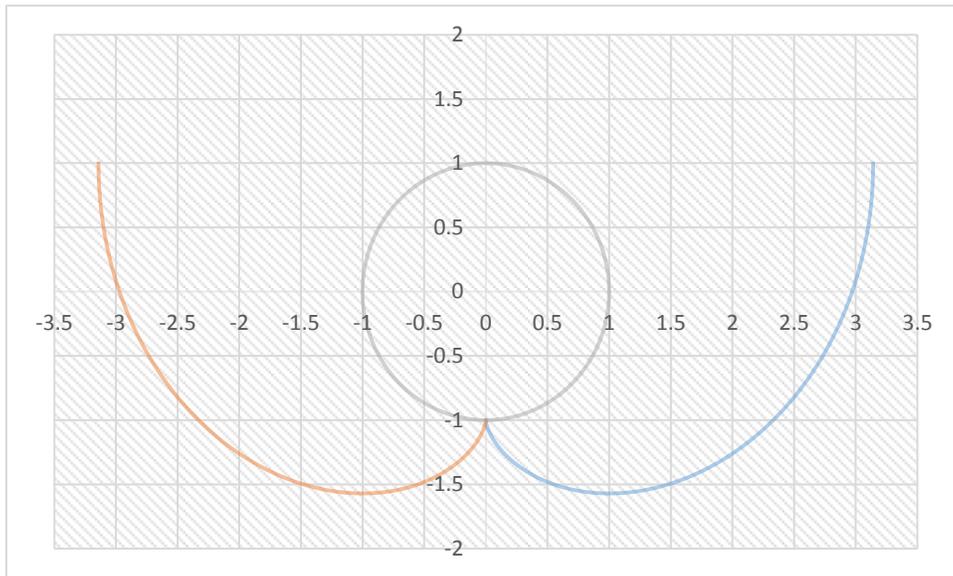


Figura 17. Diseño óptico de un colector de parábola compuesta para un receptor cilíndrico de concentración unitaria.

CAPITULO II

Metodología

“Si toda cosa ocurriera como a mí me gusta o como la hubiera planeado nunca experimentarían algo nuevo. Mi vida sería una repetición infinita de viejos resultados, cuando cometo un error experimento algo inesperado”

Hugh Prather

2.1 REACTIVOS, MATERIALES Y EQUIPO

2.1.1 Reactivos

Los disolventes y reactivos químicos empleados en las técnicas analíticas fueron de grado analítico. En la tabla se muestran cada una de las características de estos compuestos:

REACTIVO	FORMULA QUÍMICA	PUREZA	PROCEDENCIA	TÉCNICA ANALÍTICA EN LA QUE SE EMPLEA
Ácido nítrico	HNO ₃	Estándar	-----	pH
Hidróxido de sodio	NaOH	Estándar	-----	pH
Disolución estándar de pH	pH 4	Estándar	inoLab [®]	pH
Disolución estándar de pH	pH 7	Estándar	inoLab [®]	pH
Disolución estándar de pH	pH 10	Estándar	inoLab [®]	pH

- **Naproxeno sódico (Contaminante de preocupación emergente)**

Producto comercial: Sigma[®]
 Principio activo: Naproxeno sodio
 Pureza: 99.98%
 Procedencia: Sigma Aldrich

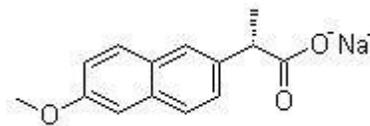


Figura 18. Estructura química naproxeno sódico

- **Fotocatalizador (TiO₂)**

El dióxido de titanio utilizado como fotocatalizador es el Aeroxide[®] TiO₂ P-25 (CAS –RN: 13463-67-7) obtenido de la empresa Degussa cuyas características son muy (Fig. 19):

pH = 3.5-4.5
 Porcentaje de humedad < 1.5%.
 Densidad aparente 130 g/L.
 Superficie específica (BET): 50 ± 15 m²/g.



Figura 19. Características del fotocatalizador empleado (TiO₂)

- ***Oxidante químico***

Durante la experimentación fue necesario el uso de un oxidante químico, el cual fue persulfato de sodio de las siguientes características:

Producto comercial: Reasol

Fórmula química: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$

Pureza: 95%

Peso molecular: 283.03 g/mol



Figura 20. Oxidante químico ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)

- ***Agua tratada mediante osmosis inversa***

El agua empleada durante la experimentación para la preparación de soluciones fue agua tratada mediante osmosis inversa en la planta solar de la Universidad Nacional Autónoma de México, con el equipo que se muestra en la siguiente imagen.



Figura 21. Equipo de Osmosis inversa, planta solar UNAM

2.1.2 Equipamiento y modo de operación

2.1.2.1 Equipos de análisis instrumental

Los equipos utilizados para el análisis de las muestras se encuentran en las instalaciones de la planta solar ubicada en la Universidad Nacional Autónoma de México y en el laboratorio perteneciente al departamento de Química Orgánica de Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán Campo 1.

- ***pH-metro***

La medida de pH se realizó empleando el pH-metro (Fig. 22) de la marca InoLab[®] (modelo pH 7110).

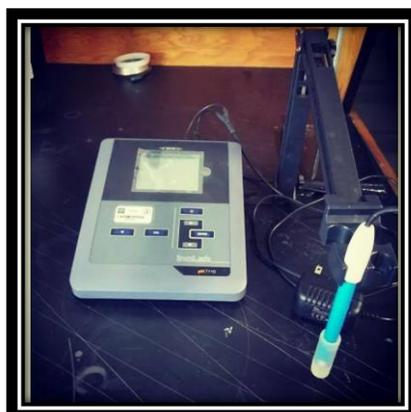


Figura 22. pH-metro InoLab[®] pH7110

- ***Balanza analítica***

Las operaciones de pesada se realizaron con una balanza analítica (Fig. 23) de la marca Ohaus[®], serie Pioneer, modelo PA 214. Su capacidad es de 210 g y su precisión es 0.1mg.



Figura 23. Balanza analítica Ohaus[®]

- **Espectrofotometría UV-visible de barrido**

Para la determinación de la longitud de onda óptima del contaminante emergente estudiado y los experimentos realizados, fue necesario el uso de un espectrofotómetro UV-Visible (*Shimadzu UV 1601*), como se muestra en la figura 24. Este equipo permitió observar la evolución de la absorbancia del contaminante entre 200nm y 800 nm.

Para poder llevar a cabo las mediciones fue necesario el uso de una celda de cuarzo, debido a que las longitudes de onda en las cuales absorbe el naproxeno van desde los 200 nm hasta los 300nm, y es necesario el uso 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 UV1601*. 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 que genere hojas de cálculo.



Figura 24. Espectrofotómetro UV-Visible (Shimadzu UV 1601)

- **Filtros de membrana de polipropileno**

La filtración de las muestras a analizar se realizó con este tipo de filtro para evitar interferencias por parte del catalizador suspendido al momento de medir las absorbancias. Las características que presentan estos filtros de polipropileno son los siguientes:

Tamaño de poro de 0.45 μm .

Diámetro de 25 mm.



Figura 25. Características de los filtros de polipropileno

- **Simulador solar**

En los tratamientos realizados a escala de laboratorio se empleó un simulador Atlas SUNTEST XLS+, mediante el cual se tuvo control sobre la radiación UVA recibida (Fig. 26). Para las pruebas en este simulador se empleó un tubo Pyrex® (diámetro externo: 25 mm; espesor: 1.5 mm; longitud: 30 cm) el cual fue termomoldeado en forma de U, en el taller de soplado de vidrio de la Facultad de Química de la UNAM. La solución de naproxeno fue bombeada (Little Giant, P-AAA, bomba sumergible, 2.4L/min para su operación) desde un recipiente pequeño de acrílico de 1L hasta el tubo en U Volumen total tratado: 1L)



Figura 26. Simulador Atlas SUNTEST XLS+

2.1.2.2 Reactor fotocatalítico tipo CPC

El reactor empleado para el tratamiento fotocatalítico está basado en un colector solar tipo CPC que contenía 2 tubos Pyrex® (1000 mm de longitud; 19 mm de diámetro) en paralelo y dispuestos horizontalmente, esto debido a que la época del año en la que se realizaron las pruebas correspondió al verano (Junio y Julio 2014) y, en la Ciudad de México, el ángulo de altitud solar en esta temporada puede ser mayor que 90° al medio día solar y la irradiancia sobre un plano horizontal es mayor que aquella sobre uno inclinado hacia el sur, lo cual hace inadecuado trabajar con la configuración convencional en la que el colector se inclina en un ángulo igual que la latitud del sitio y se orienta hacia el sur (en el hemisferio norte).



Figura 27. Reactor fotocatalítico solar tipo CPC

Para recircular la solución de naproxeno sódico, se usó una bomba impulsa el agua desde un tanque de almacenamiento al reactor de manera cíclica (Volumen total tratado: 2.2 L; volumen de agua irradiado: 2.09 L; área del colector CPC: 0.119 m²).



Figura 28. Estructura de los colectores

El material del que está hecha la estructura de los colectores en el reactor CPC es lámina de cobre como soporte y reflejante de aluminio de la marca Chroma como recubrimiento, mientras que las partes que sujetan los tubos de Pyrex®, se componen de acrílico cortado con láser para obtener la forma de la involuta (Fig. 28), a partir de una curva realizada primeramente en Microsoft Excel® 2010 y, una vez obtenida la figura, se trasladado a AutoCAD® y con ella se efectuaron los cortes.

El reactor fotocatalítico CPC contó con un recipiente de plástico de capacidad de 20L al cual se le vertía la solución de naproxeno sódico, así como el catalizador y oxidante. El recipiente y tubos de los colectores se conectaron en serie mediante un sistema de tuberías de PVC y de manguera, y con este mismo sistema se conectó al recipiente de plástico.

Se fabricó una base metálica para colocar el recipiente de plástico a una altura determinada que ayudará a la presión del sistema; se colocaron unas placas de metal con un orificio central en dos de las patas de la base, para de esta forma poder sostener la madera en la cual se colocaron los colectores. Mediante una bomba para lavadora se realizó la circulación del agua por todo el sistema.

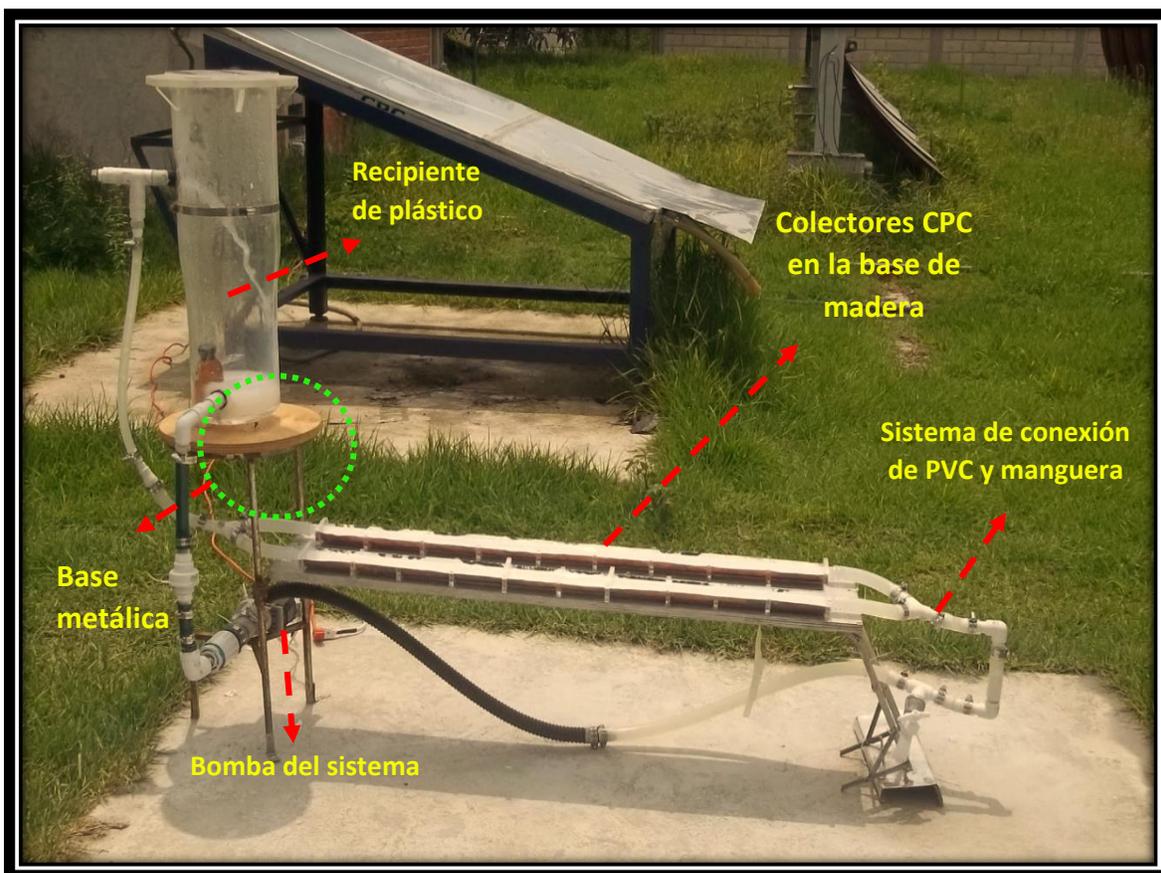


Figura 29. Componentes del reactor tipo CPC

2.2 DESARROLLO

2.2.1 Curva de calibración de naproxeno

Para elaboración de la curva de calibración del naproxeno se buscó obtener muestras a diferentes concentraciones entre un rango de concentración de 0ppm-15ppm, para poder hacer las soluciones se partió de una solución madre de 500ppm ya que era lo mínimo permitido para poder pesar de naproxeno en la balanza analítica, una vez con esta solución se realizaron diluciones para llevar a la concentración deseada, una vez obtenido esto se recalculo el valor de la concentración ya con los pesos reales(cantidad de naproxeno pesada en forma real), y volúmenes disponibles(material de laboratorio disponible) obteniendo las siguientes soluciones.

Solución madre:

- Concentración propuesta: 500ppm
- Concentración real: 498 ppm

Tabla 7. Concentración de soluciones para curva de calibración

MUESTRA	CONCENTRACIÓN PROPUESTA (PPM)	CONCENTRACIÓN REAL (PPM)
1	0	0
2	3	1.99
3	5	3.98
4	7.5	7.96
5	10	9.95
6	13	13.93
7	15	19.91

Una vez con estas soluciones preparadas se dispuso a mediar la absorbancia de cada una de ellas y así poder realizar la curva de calibración.

2.2.2 Diseño del experimento de fotocatalisis heterogénea en el reactor tipo CPC

Tabla 8. Diseño Experimental

PRUEBA	PH INICIAL				
Fotocatálisis heterogénea sin oxidante	4	6	8	10	
Fotocatálisis heterogénea con oxidante:	4	6	8	10	
Persulfato ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) inicial: 5×10^{-4} M					
Persulfato inicial: 1×10^{-3} M					
Persulfato inicial: 5×10^{-3} M					
Adsorción (TiO_2 inicial: 0.1 g L^{-1} a pH neutro)	Concentración de naproxeno ($\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NaO}_3$, ppm)				
	5	10	20	30	40
Oxidación química con persulfato a pH neutro	Concentración de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ [M]		Concentración de $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NaO}_3$ [ppm]		
	2×10^{-3}		40		
Oxidación química con persulfato e irradiancia	Concentración de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ [M]		Concentración de $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NaO}_3$ [ppm]		
	1×10^{-3}		10		
UVA (Fotolisis)	Concentración de $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NaO}_3$ [ppm]				
	10				

Se trabajó en un reactor tipo CPC con las siguientes condiciones: concentraciones fijas de naproxeno sódico y óxido de titanio de $C_0 = 10 \text{ ppm}$ y $C = 0.1 \text{ g L}^{-1}$ respectivamente, un volumen de 2.2 litros de solución, un área de colectores de 0.119 m^2 e irradiancia solar.

CAPITULO III

Resultados y discusión

*“En todos los asuntos humanos hay esfuerzos, y hay resultados, y la fortaleza del esfuerzo es la medida del resultado”
James Allen*

3.1 CURVA DE CALIBRACIÓN DE NAPROXENO Y DE DQO

- *Curva de Calibración de Naproxeno*

Después de realizar un barrido de absorbancia en función de longitud de onda, en el intervalo de 200 a 800nm, para las concentraciones de 1.99, 3.98, 7.96, 9.95, 13.93 y 19.91 ppm de NPX, se obtuvo el gráfico que se muestra en la figura 29, se aprecian tres longitudes de onda de máxima absorbancia ($\lambda_{m\acute{a}x}$) a las cuales absorbe el NPX, a 230 nm se encuentra una absorción de mayor intensidad y dos longitudes de onda máxima a 262 y 270 nm de menor intensidad. Estos resultados son similares a los valores reportados por la literatura (Martínez, et al., 2007; Pulperio & Rodríguez, 2011).

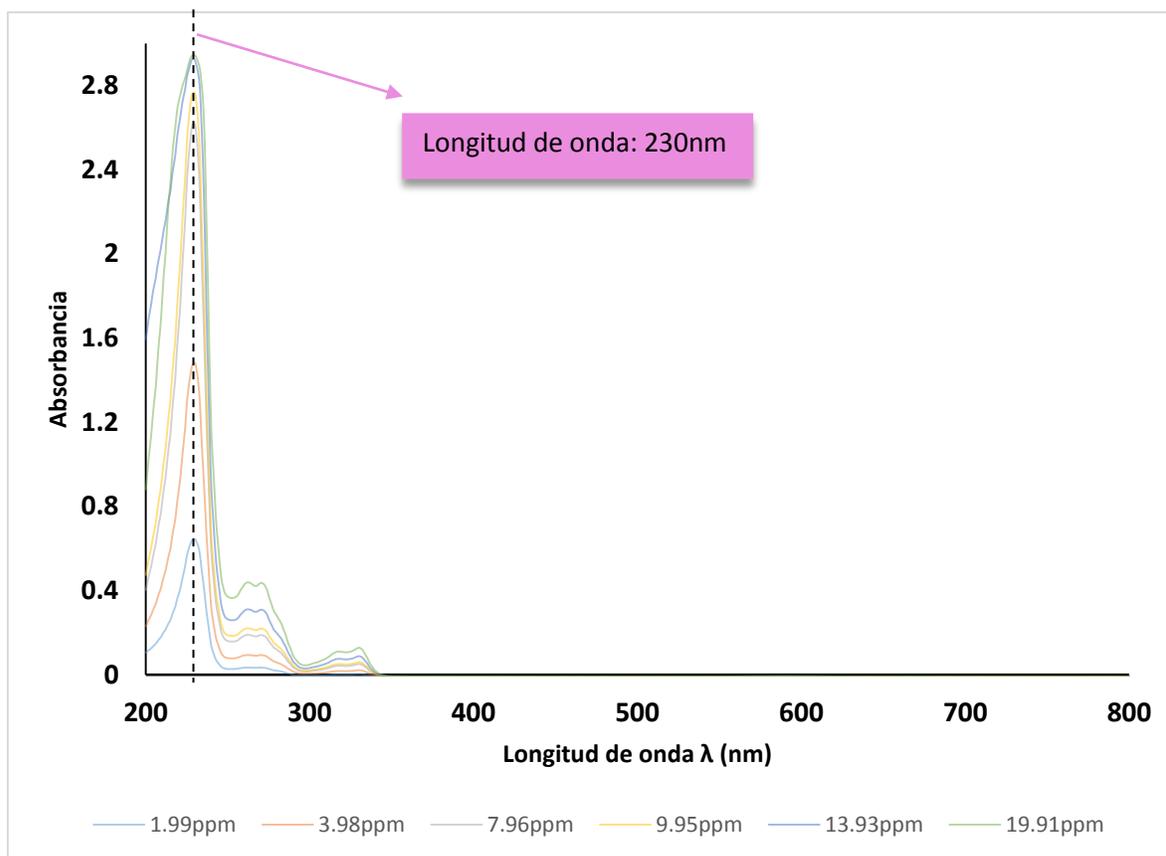


Figura 30. Espectro de absorbancia en función de la concentración de NPX a pH=8.

Los valores de absorbancia obtenidos a 230 nm, se graficaron en función de la concentración de NPX (Fig. 30). Se observa que en el intervalo de concentraciones entre cero y 9.95 ppm de NPX, se sigue una dependencia lineal entre la absorbancia y la concentración de acuerdo a la ecuación de Beer-Lambert (Malle, 2008). A concentraciones superiores a 9.95 ppm la absorbancia es prácticamente independiente de la concentración de NPX.

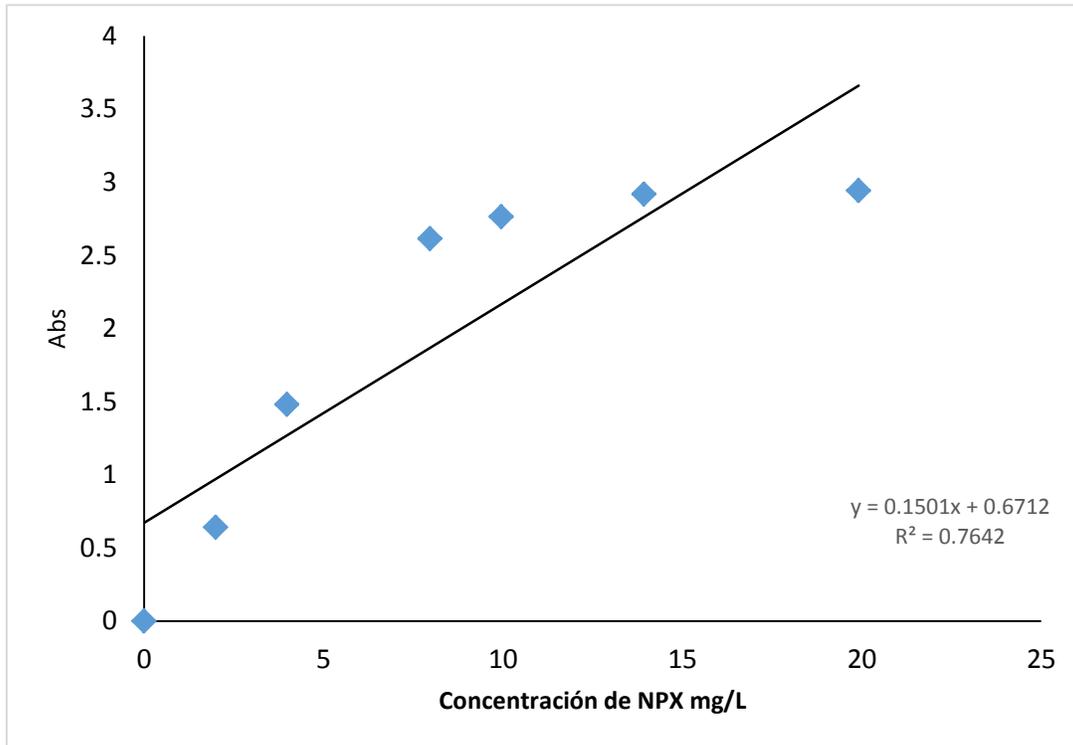


Figura 31. Curva de calibración: Absorbancia a 230 nm en función de la concentración de NPX.

Entonces, para obtener la curva de calibración, únicamente se consideraron los valores de concentración entre cero y 9.95 ppm de NPX (Fig 32). Después de realizar una regresión lineal se obtuvo la ecuación que corresponde a una línea recta:

$$y = 0.2887x + 0.1218 \quad \text{Ec. 3.1}$$

Con una R^2 de 0.973, en donde y , corresponde a la absorbancia (Abs) y x , a la concentración de NPX en ppm o mg/L.

$$Abs = 0.2887 C_{NPX}(mg/L) + 0.1218 \quad \text{Ec. 3.2}$$

Por lo tanto, despejando la concentración de la ecuación de la regresión lineal obtenida de la figura 32, se puede determinar la concentración de NPX a partir del valor de absorbancia (Abs) a lo largo del proceso de oxidación fotocatalítica del fármaco.

$$C_{NPX}(mg/L) = \frac{(Abs - 0.1218)}{0.2887} \quad \text{Ec. 3.3}$$

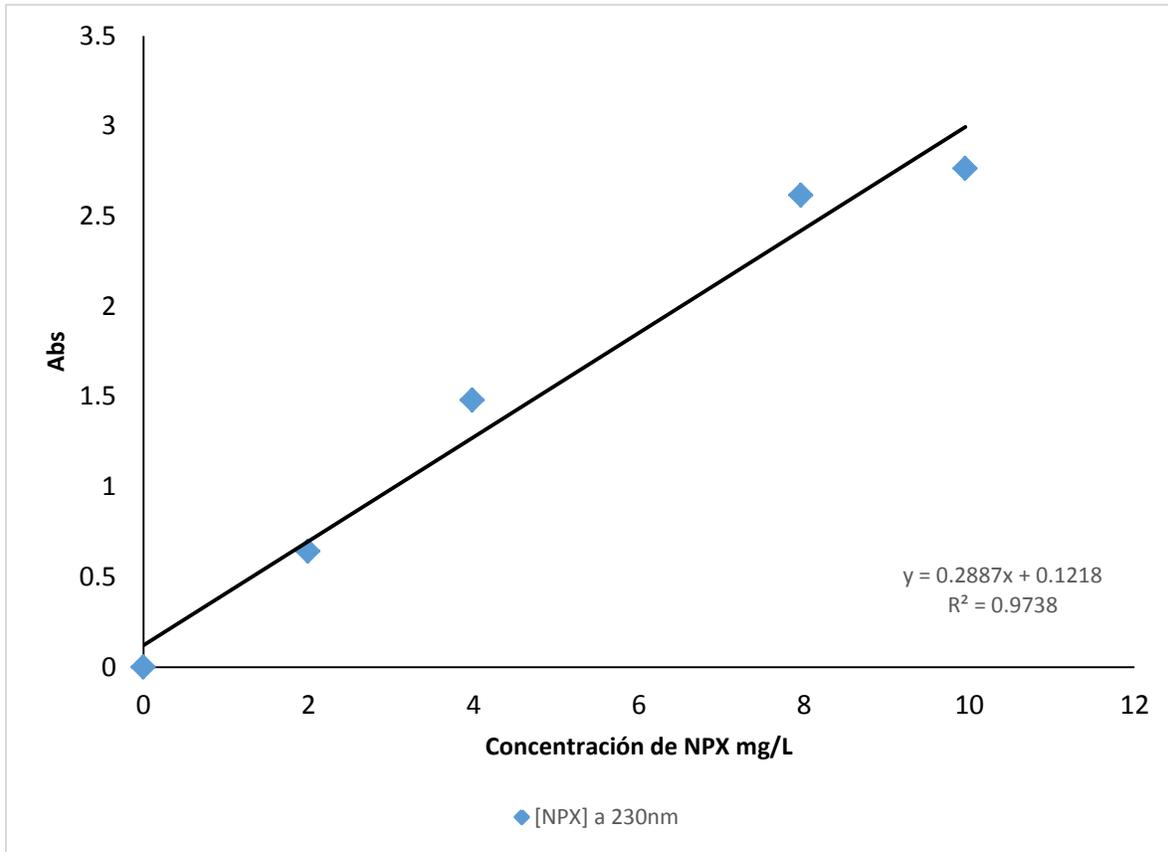


Figura. 32. Curva de calibración de naproxeno a 230nm

También se realizó la curva de calibración con los datos de absorbancia a la $\lambda_{\text{máx}}$ correspondiente a 262 nm (Fig. 33). En este caso los valores de absorbancia siguen la ecuación de Beer-Lambert en todo el intervalo de concentraciones estudiado (0 a 20 ppm). Los resultados de absorbancia en función de la concentración de NPX se ajustaron a la ecuación de una línea recta, obteniéndose la ecuación 3.5.

$$y=0.0222x + 0.001 \quad \text{Ec. 3.4}$$

Con R^2 igual a 0.9971. Al igual que a la $\lambda_{\text{máx}}$ de 230, sustituyendo en la absorbancia y la concentración de NPX en la ecuación de la línea recta y despejando se obtiene la ecuación 3.6

$$C_{NPX}(mg/L) = \frac{(Abs-0.001)}{0.0222} \quad \text{Ec.3.5}$$

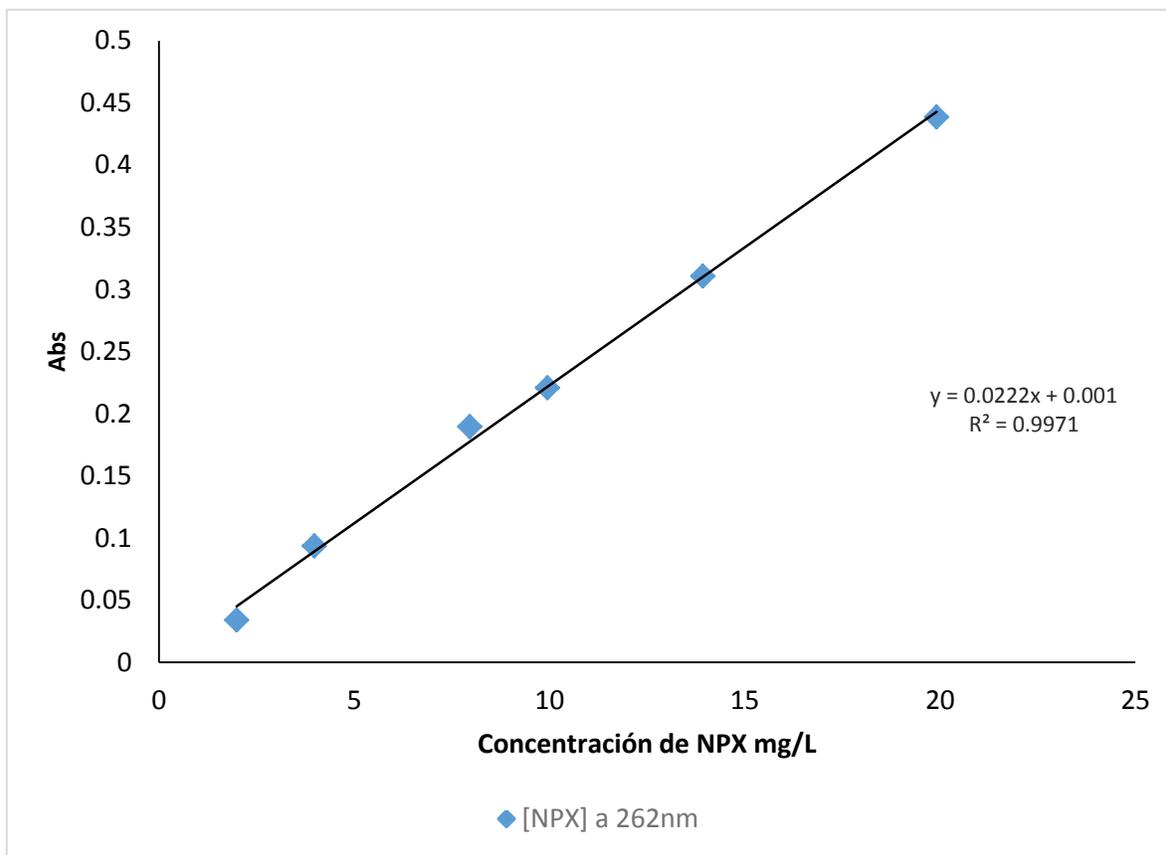


Figura 33. Curva de calibración de naproxeno a 262 nm, pH =0, temperatura 25°C.

Con base a los valores de correlación obtenidas en las curvas de calibración a las $\lambda_{\text{máx}}$ de 230 y 262 nm de 0.973 y 0.9971 respectivamente, se seleccionó a la curva realizada a 230 nm, ya que las concentraciones de trabajo se encuentran en este intervalo (menores a 10 ppm).

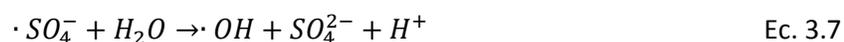
3.2 ELIMINACIÓN DE NAPROXENO POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA EN EL REACTOR CPC

En la primera parte se analizó el efecto de la presencia de persulfato de sodio sobre la degradación del NPX a un pH fijo, variando la concentración del persulfato de sodio de 0-0.005M. La segunda parte experimental consistió en analizar el efecto de pH sobre la degradación del NPX tomando 4 diferentes valores, incluyendo el del estado natural del agua de trabajo (pH=8), empleando HCl y NaOH para realizar el ajuste del pH inicial.

Todo esto se realizó en el *reactor fotocatalítico tipo CPC* con 2.2L de solución de NPX de concentración inicial de 10 mgL⁻¹

3.2.1 Efecto de la presencia de un oxidante (Na₂S₂O₈)

Siendo el persulfato de sodio un agente oxidante imprescindible para la degradación del contaminante, ya que participa en la reacción de oxidación; es el responsables de una de las dos semirreacciones (captura de los electrones), es decir aumenta la velocidad del proceso de fotocatalisis heterogénea ya que reduce la probabilidad de recombinación del par hueco-electrón fotogenerado, generando así radicales hidroxilo adicionales y produce radicales $\cdot SO_4$ fuertemente oxidantes, (Martínez, 2014;Blanco, et al., 2005)



La captura de electrones en la banda de conducción (ecuación 3.6), y la generación de radicales hidroxilo adicionales es responsable del aumento de la velocidad de degradación del NPX.

El porcentaje de remoción se determinó de la siguiente manera:

$$\text{Remoción \%} = \left(\frac{A_0 - A}{A_0} \right) * 100 \quad \text{Ec.3.5}$$

En donde A₀ es la absorbancia inicial de la solución y A es la absorción final. Puede apreciarse en la Fig.34 la variación de degradación de la molécula de naproxeno con base en la presencia de persulfato. Se determinó el porcentaje de remoción para cuatro diferentes dosis de energía recibida (10 kJ/m²L, 20 kJ/m²L, 30 kJ/m²L y 40 kJ/m²L).

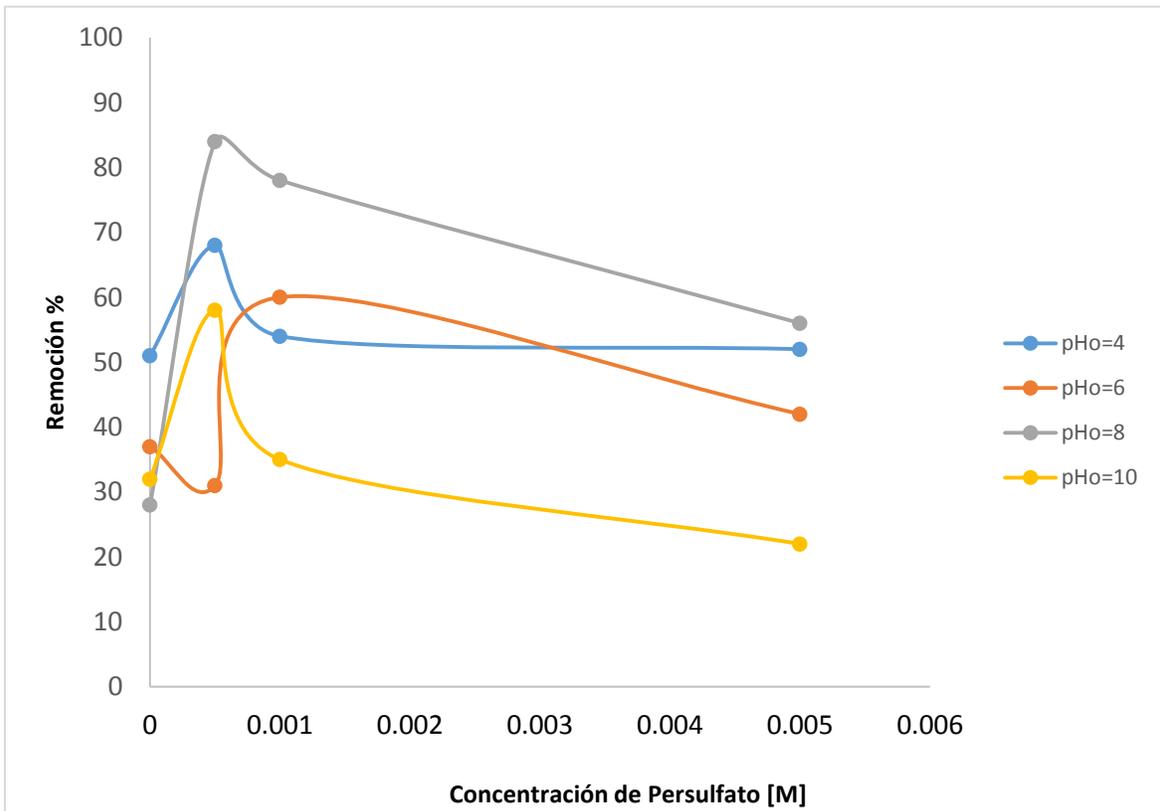


Figura 34. Efecto de la presencia del persulfato de sodio en la oxidación fotocatalítica a una dosis de energía de 10 $\text{kJ/m}^2\text{L}$

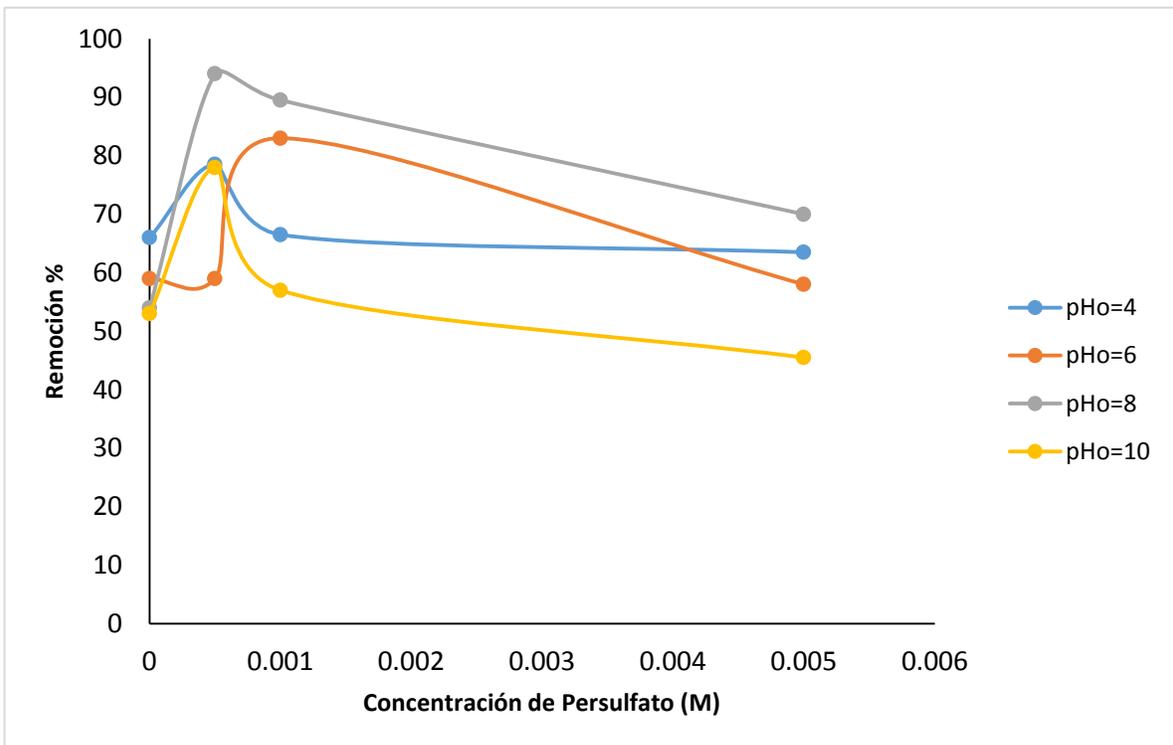


Figura 35. Efecto de la presencia del persulfato de sodio en la oxidación fotocatalítica a una dosis de energía de 20 $\text{kJ/m}^2\text{L}$

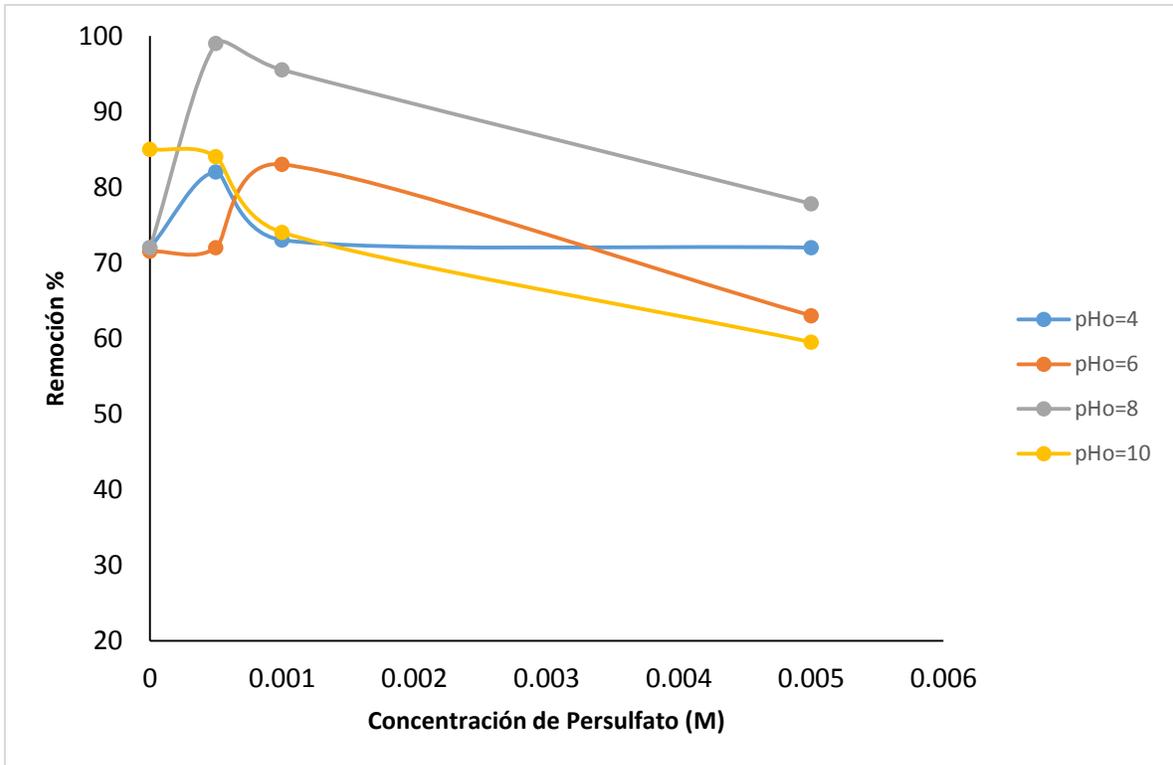


Figura 36. Efecto de la presencia del persulfato de sodio en la oxidación fotocatalítica a una dosis de energía de 30 $\text{kJ/m}^2\text{L}$

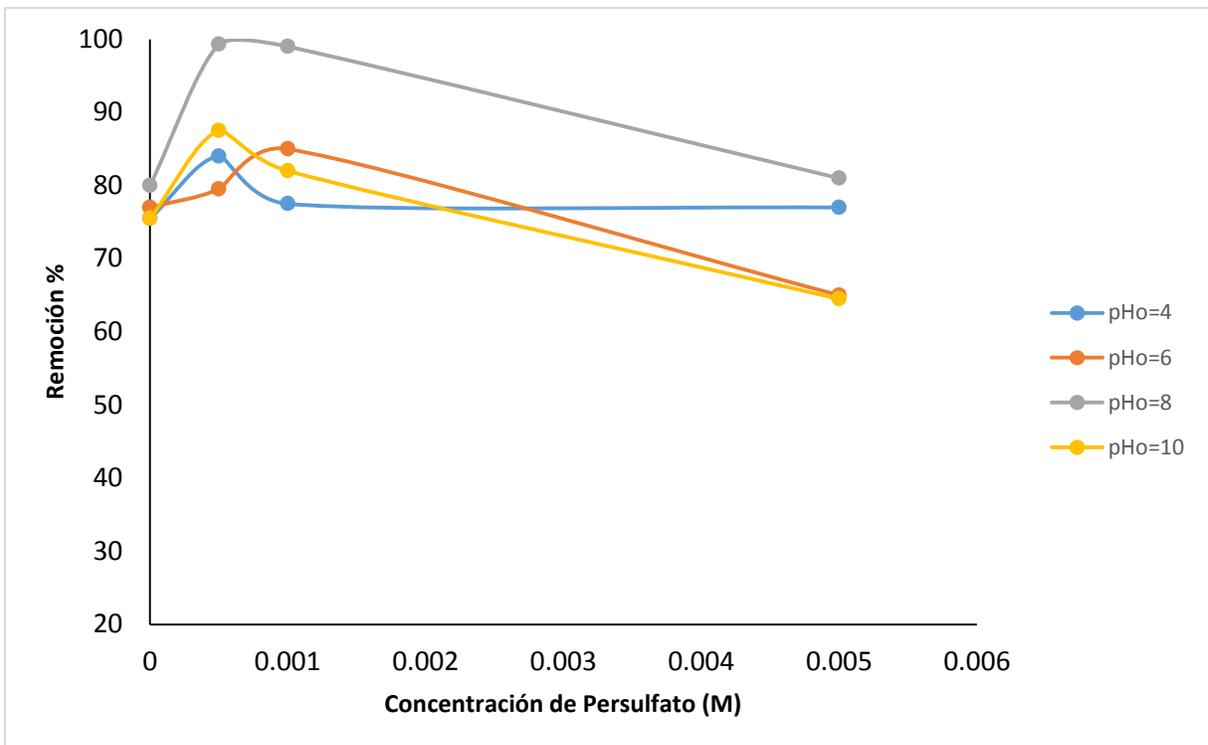


Figura 37. Efecto de la presencia del persulfato de sodio en la oxidación fotocatalítica a una dosis de energía de 40 $\text{kJ/m}^2\text{L}$

De las figuras anteriores (34-37) observa que, al tener una alta concentración de persulfato la remoción de NPX es menor, que al tenerlo presente en una menor cantidad. Así también, se ve que la concentración de oxidante más concurrente es la de 0.0005M, esto difiere con los valores reportados en la literatura, (Martínez, 2014; Narváz & Coheren, 2012), reportan valores de concentración de persulfato mayores como 0.001M.

Tomando en cuenta que la mejor remoción es con la menor cantidad de oxidante podemos deducir que existe una cantidad de persulfato tal, que después de ciertos incrementos en su concentración no aumento la oxidación del NPX; es decir, por más radicales sulfato que haya, estos no intervinieron en el proceso fotocatalítico, ya que éste se encontraba limitado por alguna otra variable, como el pH, la concentración del catalizador y la intensidad de la radiación (Blanco, et al., 2001)

3.2.2 Efecto del pH en la eliminación de Naproxeno

Para el estudio del efecto del pH sobre la remoción de NPX se emplearon los datos de las pruebas mencionadas anteriormente, ya que a las mismas se les varió el pH. En la siguiente figura (ver Fig. 38) se muestra el porcentaje de remoción según el pH de la solución, se tomaron datos a un valor constante de concentración de oxidante tomando como variable el pH.

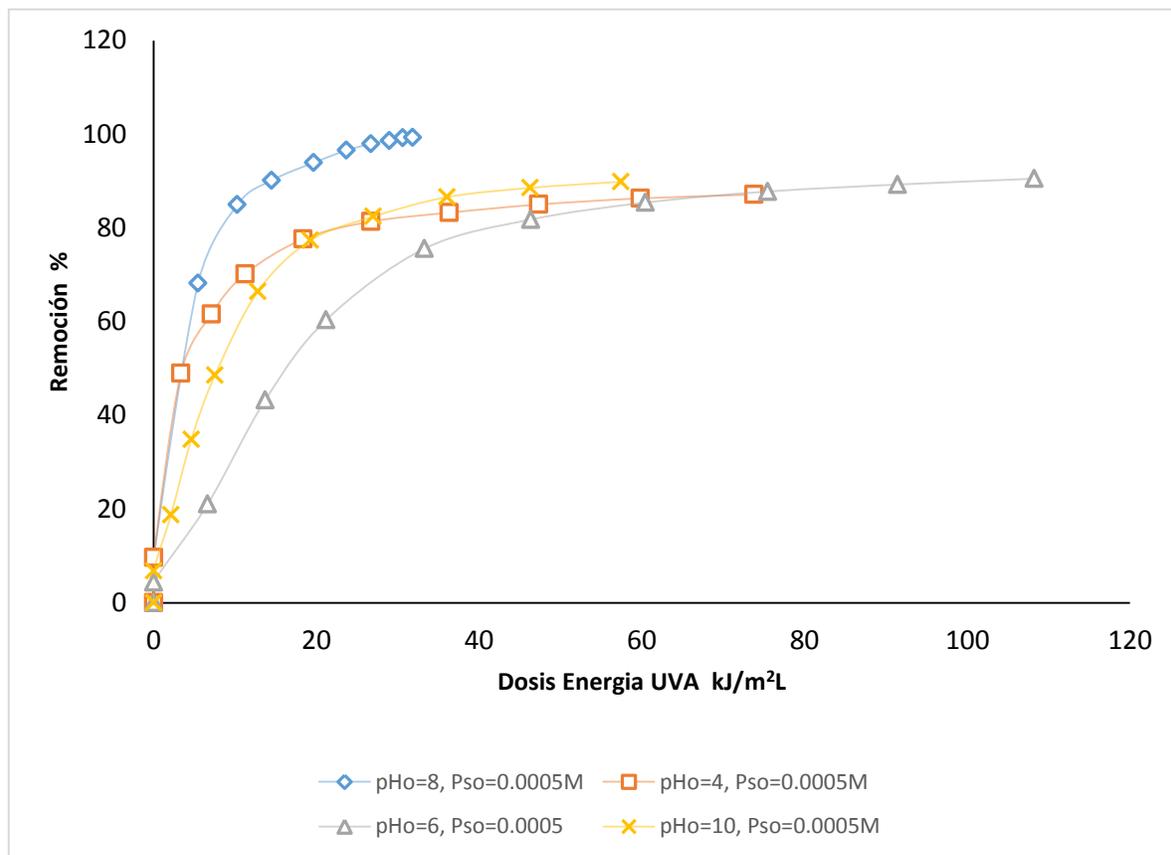


Figura 38. Progreso de remoción de naproxeno a diferentes pH

Como se aprecia en las figuras 39-42 a pH neutro se obtiene el mayor porcentaje de remoción comparado con pH las soluciones de pH básico y ácido.

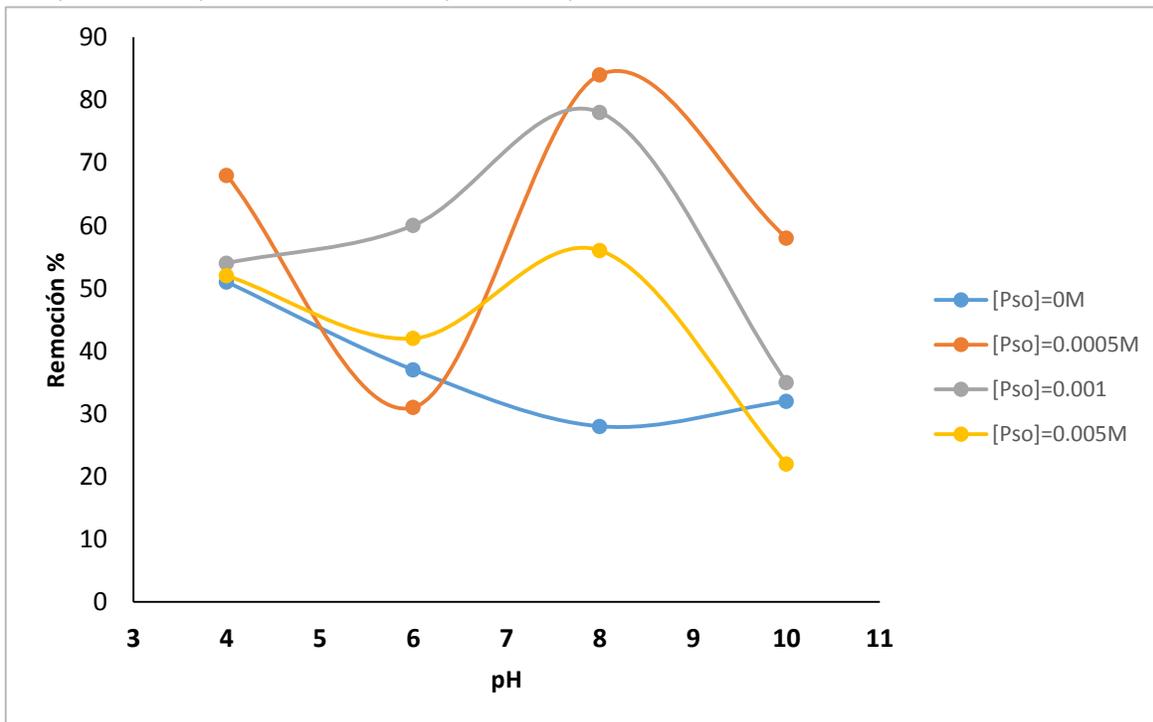


Figura 39. Efecto de la presencia del pH en la oxidación fotocatalítica a una dosis de energía de 10 kJ/m²L

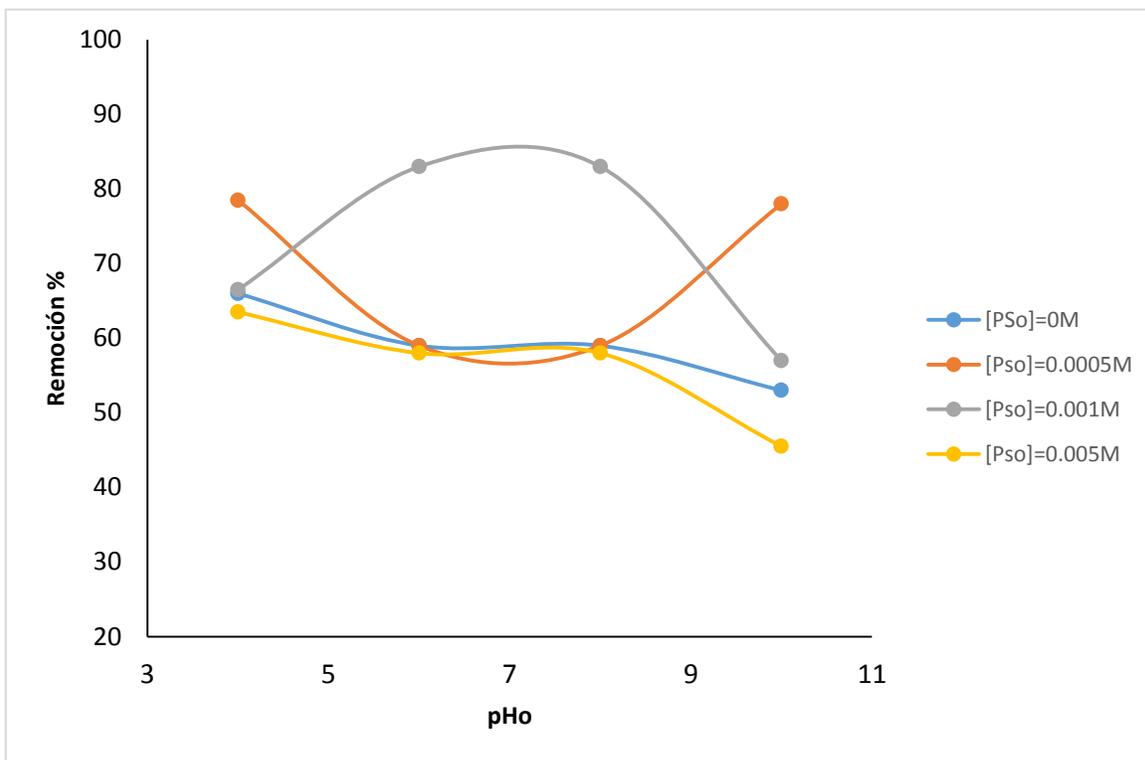


Figura 39. Efecto de la presencia del pH en la oxidación fotocatalítica a una dosis de energía de 20 kJ/m²L

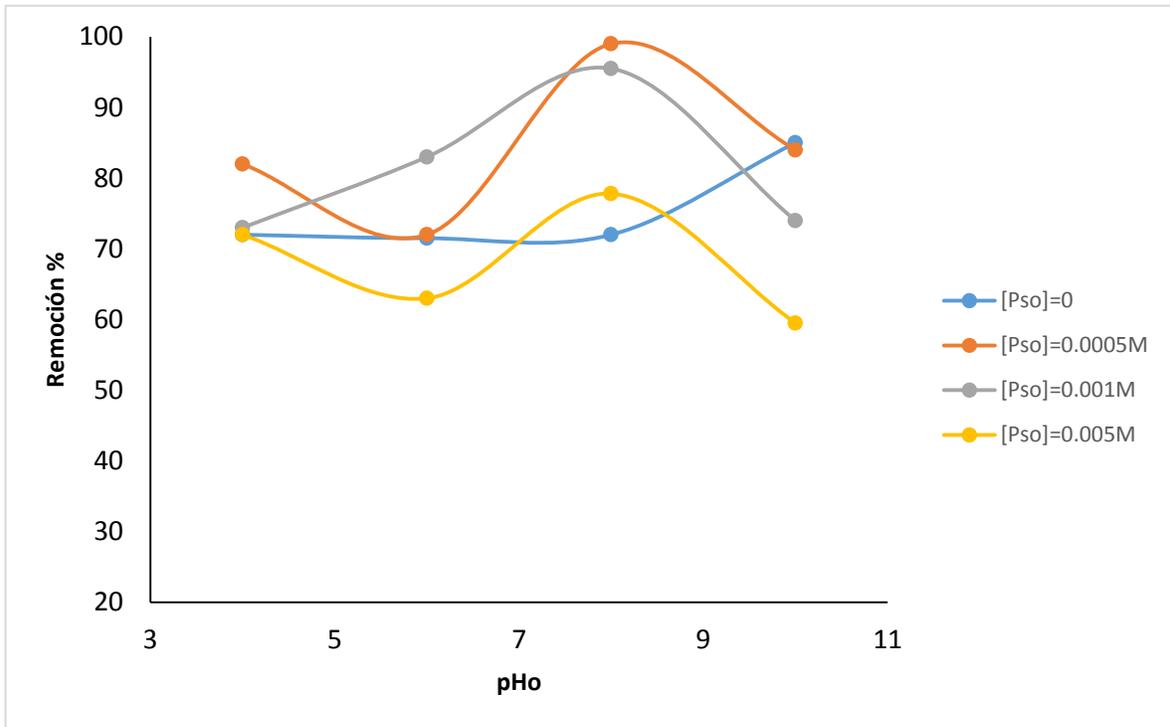


Figura 40. Efecto de la presencia del pH en la oxidación fotocatalítica a una dosis de energía de 30 kJ/m²L

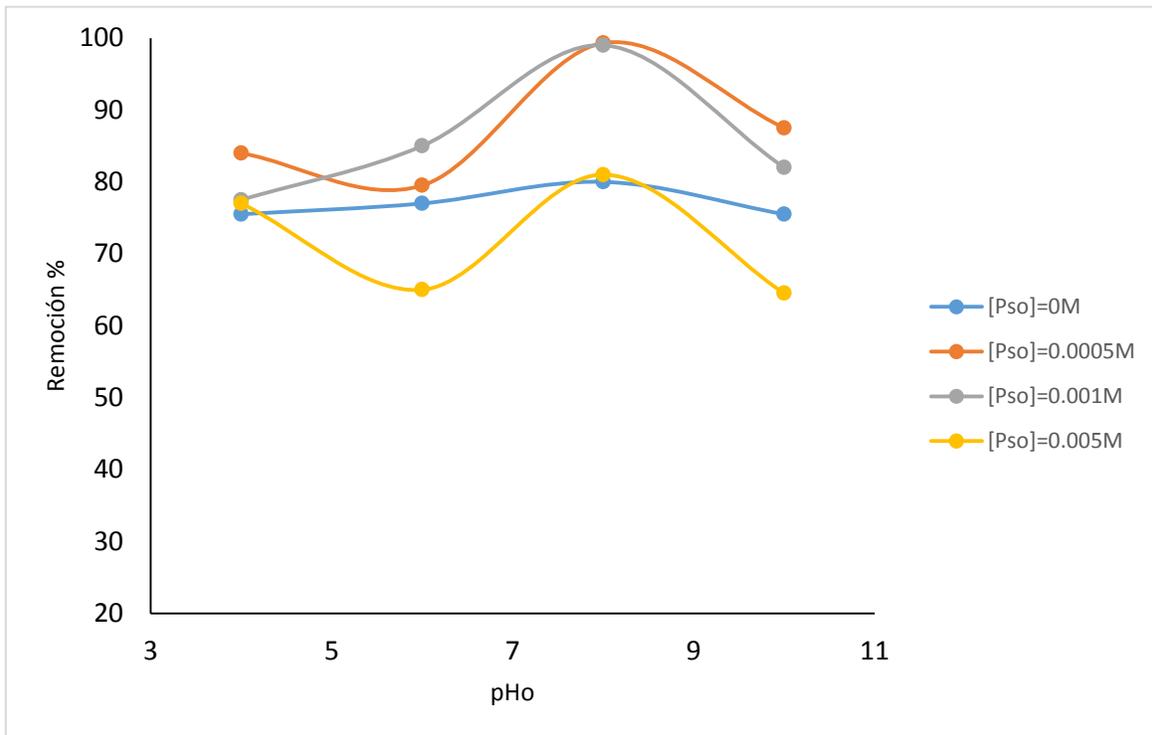


Figura 41. Efecto de la presencia del pH en la oxidación fotocatalítica a una dosis de energía de 40 kJ/m²L

Según la literatura (García, 2009), el pH tiene un efecto determinante en el proceso global, y además su efecto es variable y controvertido. Normalmente, el proceso de fotocatalisis es más eficiente en medio ácido ($3 \leq \text{pH} \leq 5$). Sin embargo, las velocidades de reacción aumentan con altos valores de pH, puesto que en medio básico el número de radicales hidroxilos se puede incrementar en la superficie de las partículas de TiO_2 por la captura de los iones hidroxilos por parte de los huecos disponibles fotoinducidos para producir radicales hidroxilos

El dióxido de titanio es anfótero, con un punto isoeléctrico variable según el método de síntesis. El P25 Degussa (70% anatasa; 30% rutilo) posee un valor de PZC de $\text{pH}=6.5$ (Blanco, et. al, 2001). Con esto tenemos que la superficie del TiO_2 a un $\text{pH} < 6.5$ se encuentra positivamente cargada (medio ácido), mientras que a $\text{pH} > 6.5$ está negativamente cargada. La molécula de NPX posee un valor de pKa de 4.2, se puede decir que el fármaco puede ser transformado en un anión de NPX a $\text{pH}'s > 4.2$.

Para que se puedan interpretar de una mejor manera estos datos y el fenómeno que se lleva a cabo, se elaboró la siguiente figura:

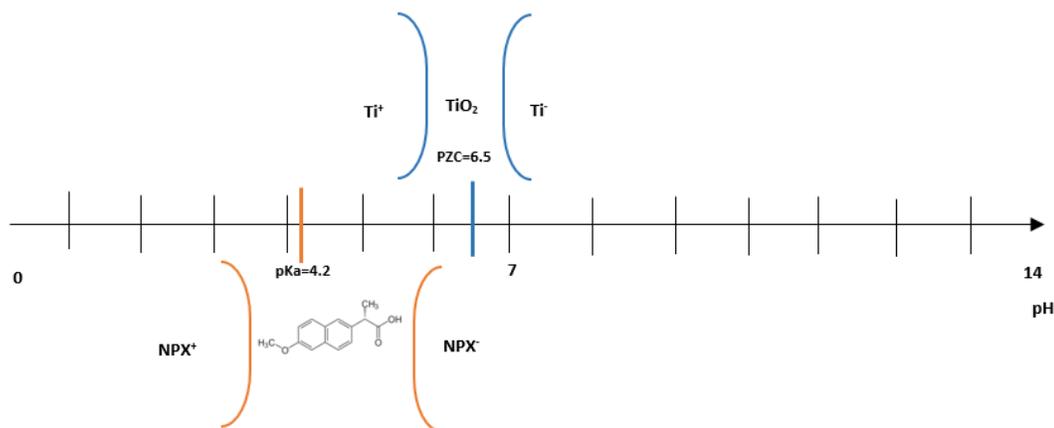


Figura 42. Prevalencia de especies de NPX y TiO_2 respecto a pH

De la Fig. 42 se puede apreciar que a un pH de 4, la forma que prevalece de la molécula de NPX es la catiónica, mientras que la superficie del catalizador se encuentra positivamente cargada por lo que se esperaría una baja atracción de cargas entre los compuestos. Con esto se esperaba una baja adsorción del NPX en el catalizador, y por consiguiente, una baja oxidación de la molécula, que fue verificada mediante los resultados experimentales, ya que para un $\text{pH}=4$ se obtuvo el menor porcentaje de remoción de la molécula de NPX.

A un pH de 6 se observa que el NPX aniónico es el que prevalece. Es así que se esperaría una mayor degradación de NPX para un pH de 6 por la interacción entre el compuesto aniónico y el catalizador. Se esperaría la mejor degradación para este pH por las cargas electrónicas de las moléculas, ya que habría una mayor atracción entre estas; de acuerdo con la tabla 9 se observa una mayor remoción de NPX a este pH que al de $\text{pH}=4$, esto explicado con lo anterior. Sin embargo este pH no fue el de la mejor remoción, puesto que para el pH neutro del agua de trabajo (el cual tiene valor de $\text{pH} = 8$) se obtuvo el mayor porcentaje de remoción, se observa que el NPX 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 por consiguiente no existiría una degradación importante del NPX, debe recordarse que los valores de pH básicos incrementan la cantidad de radicales hidroxilos y esto en consecuencia aumenta la degradación del NPX en su forma catiónica, ello explica la mayor remoción. Sin embargo, para un pH=10 se observó un caso similar, la remoción del NPX fue menor, esto se explica debido a que a este pH se encontraría una mayor formación de NPX en forma aniónica, con lo cual se refleja una mayor repulsión entre las cargas del fármaco y el catalizador.

Es así que la adsorción de NPX en el TiO₂ fue más efectiva a un pH ligeramente básico que un pH ácido, o fuertemente básico.

Tabla 9. Porcentaje de remoción basado en la dosis de energía recibida en cada prueba, variando pH y concentración inicial de oxidante.

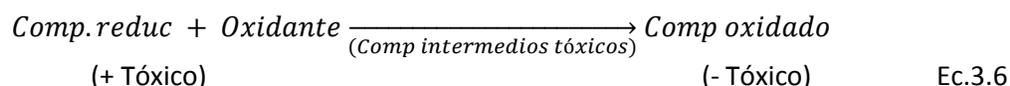
pH inicial	Oxidante inicial (M)	Dosis de energía UVA solar (kJ/(m²L))	Remoción (%)
4	0.0010	88.80	85.9
	0.0050	94.4	85.9
	0.0005	73.7	87.1
	0	132.7	83.3
6	0.0010	97.8	91.6
	0.0050	152.1	72.1
	0.0005	108.2	90.5
	0	148.3	90.9
8	0.0010	47.2	99.2
	0.005	87.3	85.3
	0.0005	31.8	99.3
	0	147.0	95.9
10	0.0010	68.2	88.6
	0.0050	118.6	76.6
	0.0005	57.4	89.8
	0	54.6	85.0

En la tabla 9 se muestran los resultados de cada prueba realizada, con base a los análisis anteriores (efecto de la presencia de un oxidante y efecto del pH inicial) se puede ver que los se presentaron a pH=8 y la concentración óptima de oxidante es de 0.0005M, siendo esta concentración la constante en los porcentajes de remoción más altos.

3.3 PROCESOS DIFERENTES A LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

3.3.1 Oxidación con persulfato de sodio

El objetivo de una oxidación es la transformación química de sus componentes, buscando obtener uno o varios compuestos de menor toxicidad.



El persulfato de sodio (sal estable del ácido persulfúrico) es usado como oxidante en el presente trabajo, al entrar en contacto con el agua se disuelve, es decir, su ion persulfato es liberado. Ha de considerarse que éste es uno de los oxidantes más poderosos de los preoxigenados (H_2O_2 , CaO_2 , Mg_2O_2 , entre otros).

Se realizó una prueba para ver el impacto que tenía el persulfato de sodio en el naproxeno sódico, para esta parte se preparó una solución de naproxeno sódico de concentración de 10 mg/L, agregando persulfato de sodio con una concentración de $1 \times 10^{-3} \text{M}$ dejando en agitación durante una hora. Los resultados se aprecian en la figura 42.

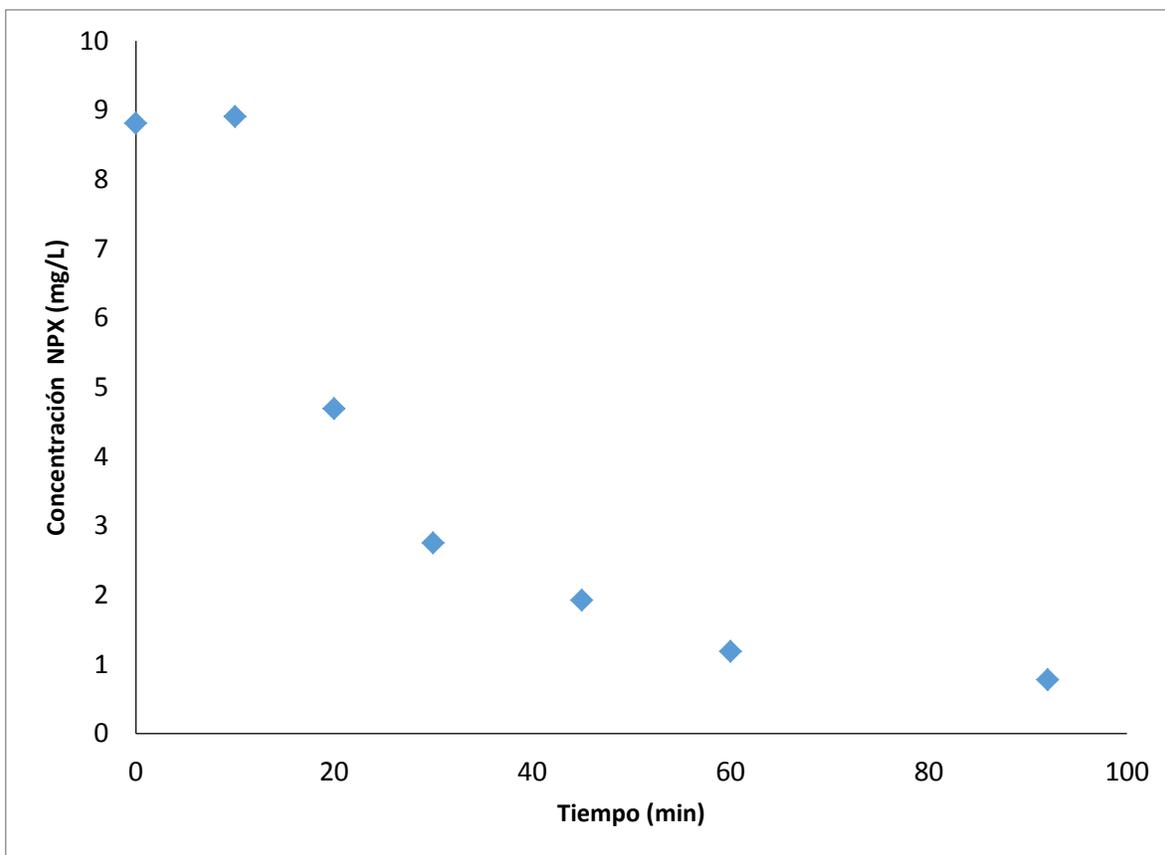


Figura 42. Concentración remanente de naproxeno tras exposición al proceso de oxidación con persulfato de sodio respecto al tiempo durante oxidación química.

La oxidación de naproxeno con persulfato de sodio fue alta, ya que la concentración de naproxeno disminuyó casi en un 90%, lo que significa que este proceso es importante durante la fotocatalisis, esto verificado mediante los resultados experimentales (mostrado en la Fig. 38).

3.3.2 Oxidación con persulfato de sodio en presencia de irradiación UVA

A diferencia de la prueba anterior con persulfato de sodio, en esta prueba se utilizó radiación UVA, con ayuda del simulador Atlas SUNTEST XLS+, se trabajó bajo las siguientes condiciones:

Tabla 10. Parámetros de oxidación + UVA

Parámetro	Valor
Programa	70 W/m ²
Tiempo	60min
Concentración de naproxeno	10 mg/L
Volumen de solución	1L
Concentración de oxidante	1x10 ⁻³ M

Los resultados de esta prueba se muestran en la figura 43 que se muestra a continuación:

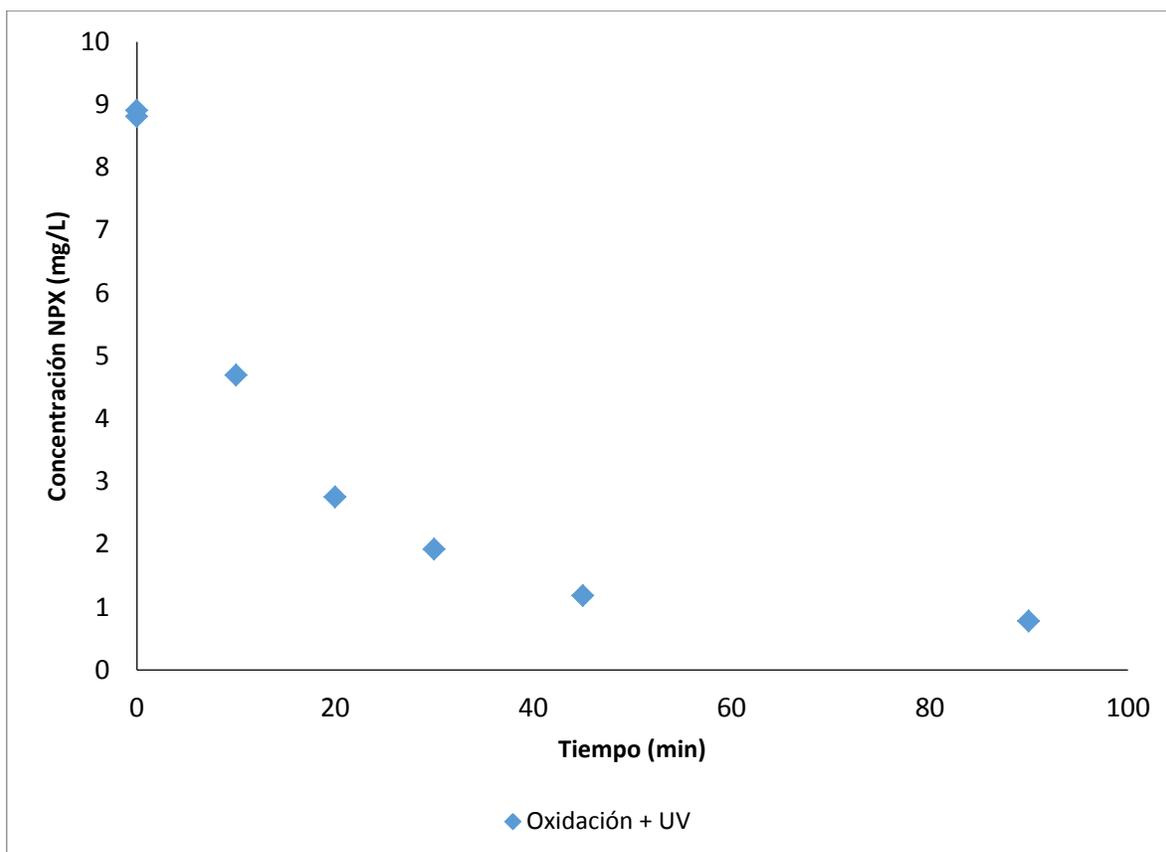


Figura 43. Concentración de naproxeno respecto al tiempo durante oxidación química+ UVA

Se aprecia un resultado similar al de la oxidación con persulfato. Observando de esta que el fenómeno de oxidación sigue siendo de importancia.

3.3.3 Fotólisis

Los métodos fotolíticos para la destrucción de contaminantes disueltos en el agua se basan en proporcionar energía a los compuestos químicos en forma de radiación, que es absorbida por las moléculas para alcanzar estados excitados (Herrera, 2014) y formar radicales libres que experimentan una serie de reacciones en cadena para dar origen a los productos. La moléculas absorben energía en forma de unidades cuantizadas, es decir como fotones. En este trabajo, este proceso se realizó en el simulador “Sun Test XLS +” bajo las siguientes condiciones:

Tabla 11. Condiciones de la fotólisis

Parámetro	Valor
Programa	70 W/m ²
Tiempo	120min
Concentración de naproxeno	10 mg/L
Volumen de solución	1L

Los resultados experimentales obtenidos para el estudio de fotólisis de NPX se muestran en la figura 44.

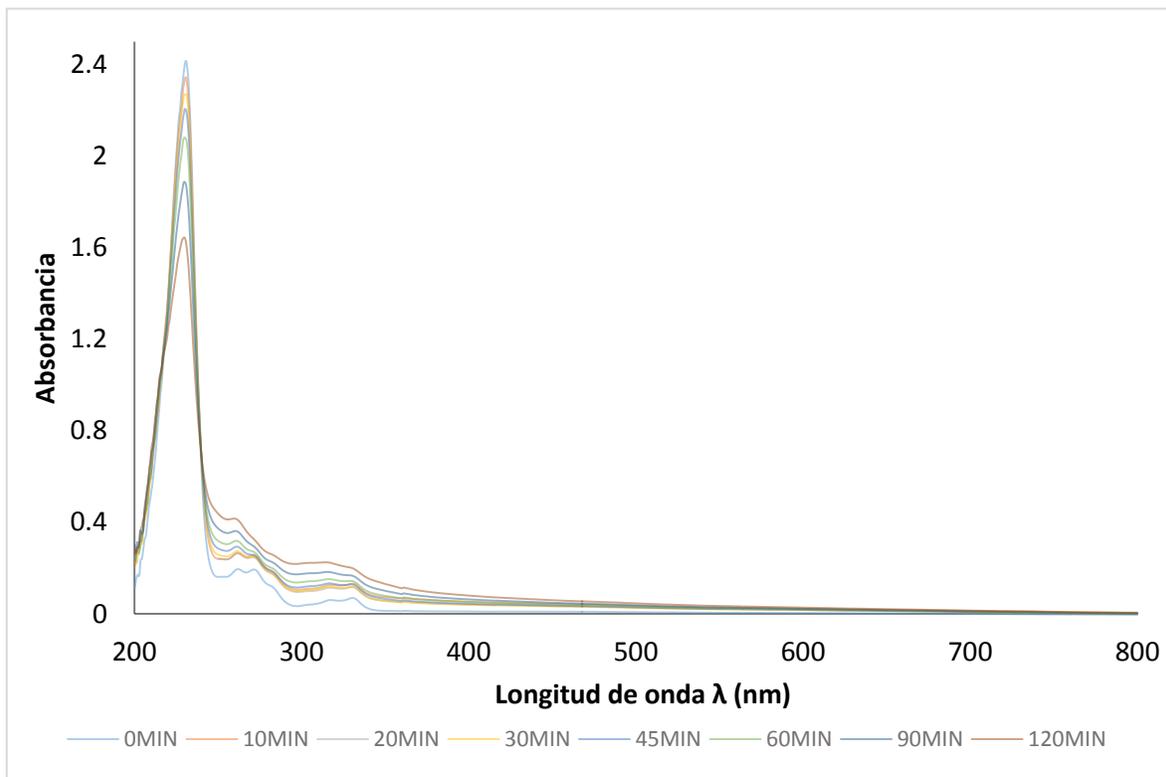


Figura 44. Espectro de absorción de la molécula de NPX durante fotólisis

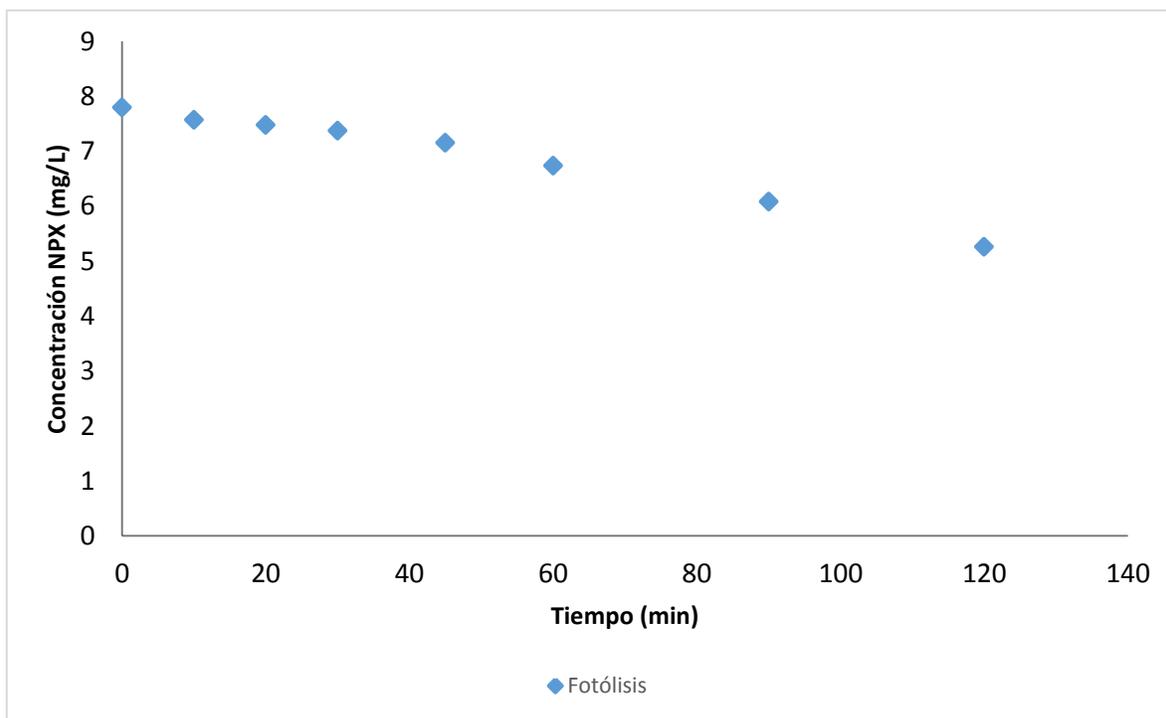


Figura 45. Concentración de naproxeno durante proceso de fotólisis.

Se puede ver en la figura 45 que la disminución de la concentración de naproxeno en el tiempo por fotólisis. El porcentaje de degradación conseguido fue de 32.52%, por lo que hace que la oxidación de naproxeno por fotólisis ocurra de forma considerable, sin embargo esperaban mayores porcentajes de degradación cuando se utiliza dióxido de titanio como fotocatalizador, esto en el proceso de la fotocatalisis heterogénea.

3.4 ADSORCIÓN DEL NAPROXENO SOBRE EL CATALIZADOR

La adsorción es un proceso en el cual una capa de átomos o moléculas de una sustancia se retienen en la superficie de un sólido o líquido. La capa adsorbida puede sostenerse por enlaces químicos o por fuerzas débiles de van der Waals.

Para estas pruebas de absorción se prepararon tres soluciones de naproxeno sódico a diferentes concentraciones (5mg/L; 10mg/L; 30mg/L) y se agregaron para los tres casos 0.015g de TiO₂ a un volumen de 1litro de agua. Se tomó lectura al inicio de cada prueba y se dejó en agitación durante 72h, al final de tiempo se tomó lectura nuevamente. Los resultados obtenidos fueron los que se muestran en la tabla 12.

Tabla 12. Adsorción de naproxeno sobre catalizador

Con	PRUEBA	CONCENTRACIÓN INICIAL (mg/L)	CONCENTRACIÓN FINAL (mg/L)	C/C ₀	MASA ADSORBIDA (mg/gTiO ₂)
	1	5.52	4.49	0.81313	92.63
	2	9.24	8.66	0.93689	52.35
	3	28.20	23.39	0.82919	432.14

base a los resultados presentados en la tabla 12, se observa que ocurre el fenómeno de adsorción pero en pequeñas cantidades, y en un tiempo prolongado, siendo algo positivo para el fin de este trabajo experimental, ya que este fenómeno no es el que predomina en la fotocatalisis heterogénea, está presente pero no es el más relevante.

3.5 ANÁLISIS CINÉTICO BASADO EN LA IRRADIACIÓN UVA RECIBIDA

Para determinar la cinética de reacción para la degradación de NPX mediante fotocatalisis heterogénea, se realizaron pruebas en las cuales se varió el pH y la concentración de oxidante, se mantuvo fija la concentración de TiO₂=0.1g/L y la de naproxeno, manteniéndola en 10mg/L, se realizaron en el reactor CPC (Colector de parabólico compuesto) empleando luz solar como fuente de fotones. Se realizaron un total de 16 pruebas como se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 13. Pruebas realizadas para análisis cinético

PRUEBA	PH INICIAL			
<i>FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA SIN OXIDANTE</i>	7	4	6	8
<i>FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA CON OXIDANTE</i>				
<i>PERSULFATO (NA₂S₂O₈) INICIAL: 5X10⁻⁴ M</i>	7	4	6	8
<i>PERSULFATO INICIAL: 1X10⁻³ M</i>	7	4	6	8
<i>PERSULFATO INICIAL: 5X10⁻³ M</i>	7	4	6	8

Se obtuvieron datos de como los que muestra en la figura 46. En la cual podemos ver la alta degradación del naproxeno, respecto a la energía recibida. Esto para cada una de las pruebas.

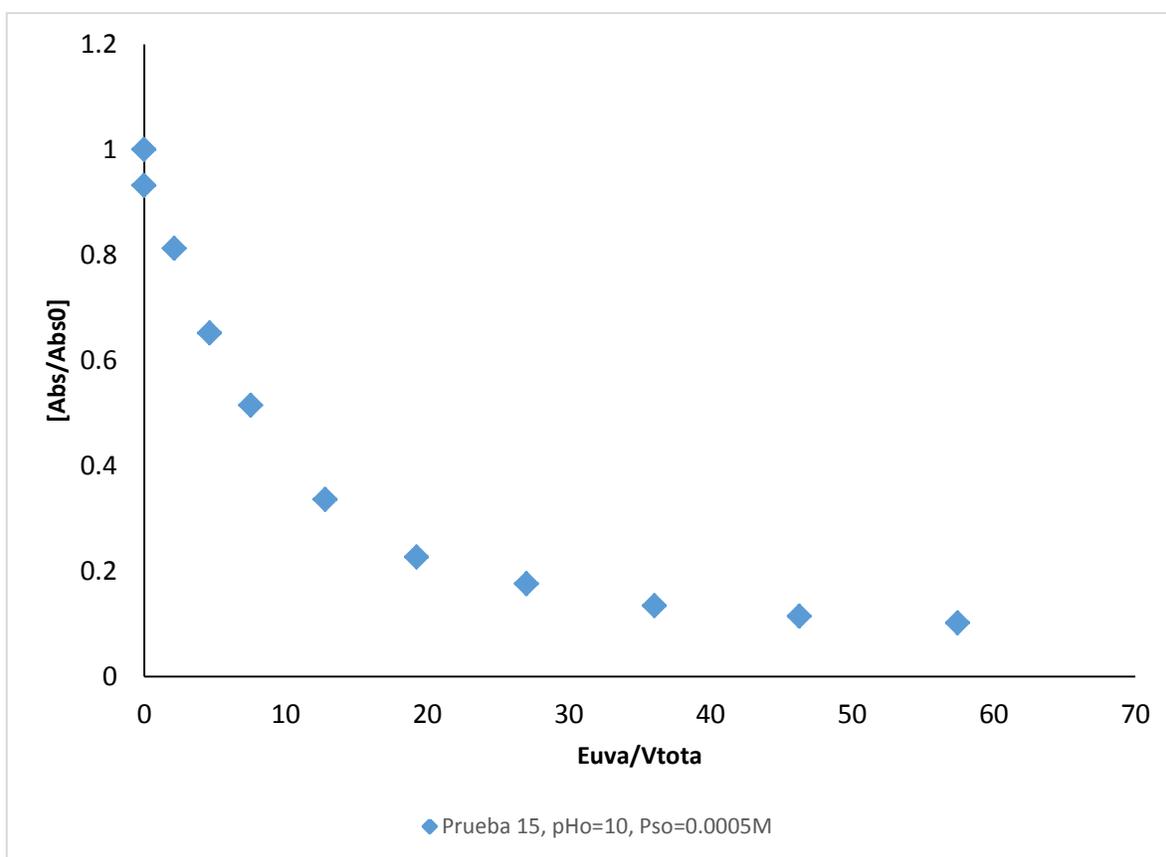


Figura 46. Degradación de naproxeno mediante fotocatalisis heterogénea, prueba 15; pH=10, Pso =0.0005M

Para determinar la energía recibida en cada uno de los experimentos se realizó el siguiente procedimiento:

- Los valores leídos con el radiómetro Lutron modelo YK35UV para UVA se graficaron en función del tiempo (s) , y se realizó la integral gráfica con ayuda del software Origin Pro8

$$\int_0^t G_{UVA} dt = E_{UVA} \quad \left(\frac{J}{m^2}\right) \quad \text{Ec.3.7}$$

Donde:

G_{UVA} Es la energía UVA recibida en W/m^2

E_{UVA} Es la energía UVA recibida en J/m^2

- Una vez con los datos de energía unidades de (J/m^2) , se graficó esta energía respecto al tiempo (s). Con los datos de energía podemos tener la dosis de energía recibida para cada tiempo en cual se realizaron mediciones, ya que en el caso de las reacciones fotocatalíticas el uso de energía en lugar del tiempo fue más representativo, siendo que este tipo de reacciones se ve afectada por la dosis energía que reciben los reactivos y el catalizador y no por el tiempo de reacción.
- Finalmente, los datos de E_{UVA} se transforman a unidades de kJ/m^2 , para dividirse entre el volumen total de trabajo, así obtener la dosis de energía irradiada por unidad de volumen.

$$\frac{E_{UVA}}{V_T} = \frac{kJ}{m^2L} \quad \text{Ec.3.8}$$

Donde:

V_T Volumen total de trabajo (L)

E_{UVA} Es la energía UVA recibida en J/m^2

El reactor fotocatalítico solar trabajó a un volumen de 2.2 L en cada prueba con un área de superficie de colector de $0.119m^2$ y un $RCg=1$

Tabla 14. Datos para determinar la energía UVA acumulada desde inicio de reacción (kJ/m²L)

Hora inicio de la prueba (hh:mm)	Tiempo de reacción (segundos)	Energía UVA acumulada desde inicio de reacción (kJ/m ²)	Energía UVA acumulada desde inicio de reacción (kJ/m ² L)
09:19	0	-951.53	0.00
	0	0	0.00
	600	4668.60	2.12
Fecha	1200	10155.45	4.61
16-jul-14	1800	16566.56	7.53
	2700	28143.96	12.79
Vo (L)	3600	42349.00	19.25
2.2	4500	59388.95	26.99
	5400	79284.59	36.03
	6300	101794.55	46.27
	7200	126372.96	57.44

Tabla 15. Datos de Integral obtenidos en Origin pro 8 para determinar la energía en unidades de J/m²

Ecuación de dosis de energía desde Origin Pro (integral), que se copia del cuadro desde los gráficos de la integral a la hoja de cálculo			
Equation	$y = A1 + (A2-A1)/(1 + 10^{((\text{LOG}x0-x)*p)})$		
Adj. R-Square	0.99889		
		Value	Standard Error
Integrated Y1	A1	-24909.1	5609.22463
Integrated Y1	A2	3.38E+05	4709.20294
Integrated Y1	LOGx0	13025.9	110.03375
Integrated Y1	p	1.39E-04	5.72E-06
Integrated Y1	EC50	--	

La determinación de la cinética de la reacción se realizó mediante el método de *L-H* suponiendo una cinética de pseudo-primer orden.

- Método L-H:

Para conocer la constante de pseudo-primer orden se gráfico el logaritmo natural de la relación $[Abs]/[Abs_0]$ con la energía UVA acumulada por unidad de volumen, y la pendiente de la recta obtenida es el valor de dicha constante k_{app} (Ver figura 47 como ejemplo).

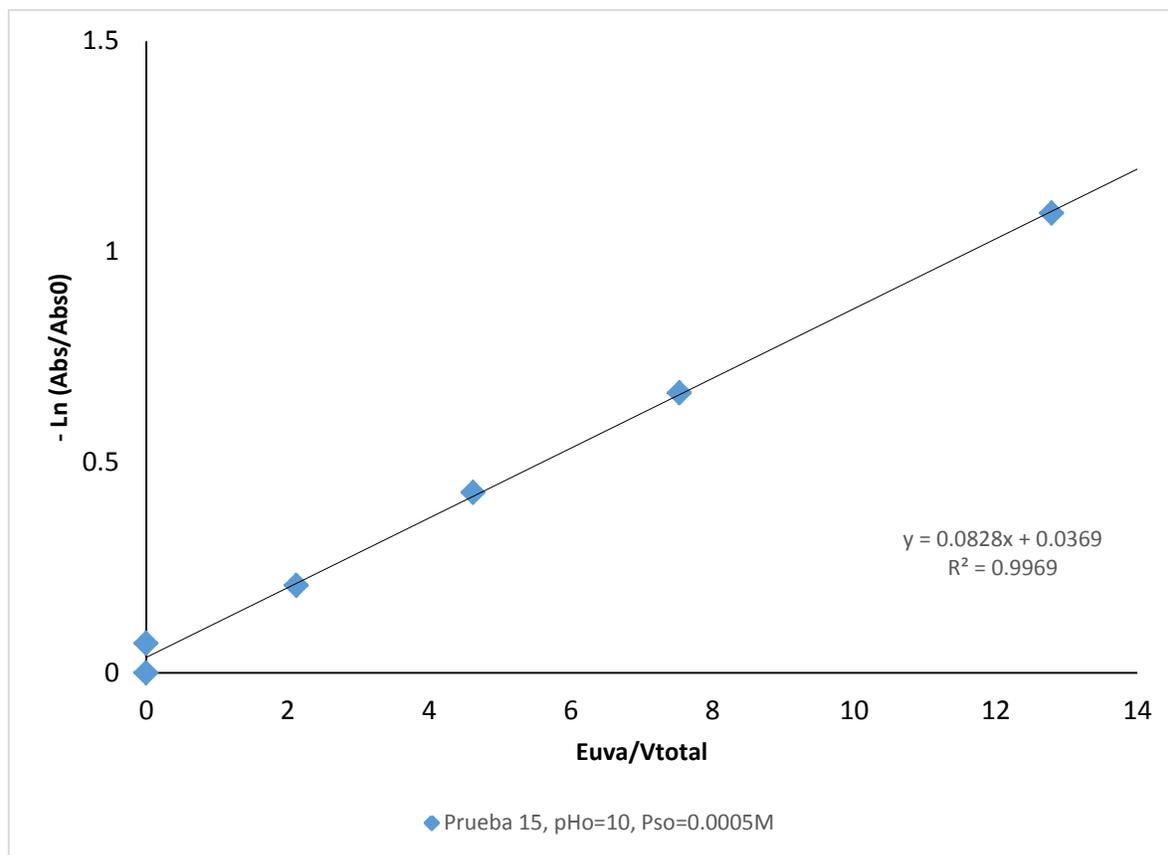


Figura 47. Constante de pseudo-primer orden L-H para prueba 15; pHo=10, Pso =0.0005M

De la ecuación 1.38 mencionada en el capítulo 1, tenemos que el valor de la pendiente es igual al valor de la k_{app} , por lo tanto para esta prueba la $k_{app}=0.0828$, realizando este procedimiento para cada una de las pruebas.

En la siguiente tabla se agruparon los valores de la k_{app} obtenidos para cada prueba:

Tabla 16. Constante cinética aparente, determinada mediante LH.

	CONDICIONES	$K_{APP,E}$
PRUEBA 1	pHo=8, $Ps_o=1 \times 10^{-3}M$	1.065×10^{-1}
PRUEBA 2	pHo=8, $Ps_o=5 \times 10^{-3}M$	4.13×10^{-2}
PRUEBA 3	pHo=8, $Ps_o=5 \times 10^{-4}M$	1.465×10^{-1}
PRUEBA 4	pHo=8, $Ps_o=0M$	3.72×10^{-2}
PRUEBA 5	pHo =4, $Ps_o=1 \times 10^{-3}M$	3.62×10^{-2}
PRUEBA 6	pHo =4, $Ps_o=5 \times 10^{-3}M$	3.48×10^{-2}
PRUEBA 7	pHo=4, $Ps_o =5 \times 10^{-4}M$	7.95×10^{-2}
PRUEBA 8	pHo =4, $Ps_o =0M$	5.59×10^{-2}
PRUEBA 9	pHo =6, $Ps_o =1 \times 10^{-3}M$	9.11×10^{-2}
PRUEBA 10	pHo =6, $Ps_o =5 \times 10^{-3}M$	3.05×10^{-2}
PRUEBA 11	pHo =6, $Ps_o =5 \times 10^{-4}M$	3.82×10^{-2}
PRUEBA 12	pHo =6, $Ps_o =0M$	3.27×10^{-2}
PRUEBA 13	pHo =10, $Ps_o =1 \times 10^{-3}M$	4.18×10^{-2}
PRUEBA 14	pHo =10, $Ps_o 5 \times 10^{-3}M$	2.50×10^{-2}
PRUEBA 15	pHo =10, $Ps_o 5 \times 10^{-4}M$	8.28×10^{-2}
PRUEBA 16	pHo =10, $Ps_o =0M$	7.45×10^{-2}

El estudio cinético se realizó con base en la dosis de energía UVA recibida, esto considerando que algunos autores mencionan que la energía UVA recibida por reactores debe ser empleado en el análisis de la cinética porque, cuando la intensidad de irradiación es dependiente del tiempo (como cuando esta radiación es solar), la cantidad de fotones irradiado en el reactor no está linealmente relacionada con el tiempo de reacción, pero varios trabajos que se han realizado con lámparas UVA no han incluido esta transformación porque en esos casos sí existe una relación lineal entre tiempo de reacción y energía recibida. Sin embargo, algunos de los trabajos sobre fotocátalisis presentan el mismo comportamiento en sus gráficos de Abs / Abs_0 contra el tiempo (proporcional a la dosis de energía UVA en sus pruebas) que se obtuvo en el presente trabajo (Blanco, et al., 2001; Narváez & Coheren, 2012; Reinoso, 2009)

La cinética para la remoción de naproxeno se adaptó al modelo de L-H, tomando en cuenta que se consideraron los 5 primeros puntos (Energía UVA) de cada prueba, esto debido que en ellos se nota un avance rápido en el mecanismo de remoción, mientras que en los restantes (parte asintótica de la curva) la remoción comienza a parecer nula, no observándose mayor cambio en la absorbancia. El mecanismo de remoción de naproxeno es de pseudo-primer orden para cada una de las pruebas, esto por la adaptación que tuvo al modelo de L-H.

CAPITULO IV

Conclusiones

“Me lo contaron y lo olvidé; lo vi y lo entendí; lo hice y lo aprendí”

Confucio

- El reactor fotocatalítico basado en el colector tipo CPC construido, con relación de concentración geometría $RC_g=1$, funcionó de manera eficiente para la remoción NPX sódico en agua, removiendo hasta 99% del contaminante emergente.
- La eficiencia lograda con este prototipo pone de manifiesto el potencial de la fotocatalisis heterogénea solar frente a otros procesos de tratamiento avanzado de aguas, que suelen ser energéticamente demandantes o que solo transfieren el contaminante a otra fase, generando entonces otro problema de gestión de residuos.
- El costo de esta tecnología para eliminación de un contaminante emergente, resultó ser económico, al hacer uso de materiales de fácil acceso, y usar como fuente de energía la radiación UVA proveniente del Sol, además de ser una tecnología amigable con el ambiente.
- En la remoción de naproxeno en el reactor CPC solar, el proceso de fotocatalisis heterogénea fue el principal ya que se evidenció baja remoción de NPX por fotólisis y con una baja concentración de persulfato.
- La oxidación química con persulfato y el proceso sinérgico de acción del persulfato con irradiación UVA, mostraron remoción eficiente del naproxeno mayor a un 90%.
- La cinética presente en el mecanismo de remoción de NPX sódico en agua presenta un orden de reacción de pseudo-primer orden, ya que se pudo ajustar al modelo de L-H.
- La dosis de energía UV recibida en el reactor CPC influyó directamente en la degradación del naproxeno sódico. A medida que ésta aumentó, la concentración del naproxeno disminuyó. Debido a la variación de este parámetro, el tiempo de residencia hidráulica necesario para alcanzar una remoción completa del contaminante puede ser mayor o menor entre pruebas con irradiación UVA solar.

- Las mejores condiciones de oxidación fotocatalítica solar encontradas para el NPX sódico en el reactor solar CPC fueron: pH inicial de 8, con una concentración inicial de persulfato (0.0005 M) y con 0.1 g/l de TiO₂ (Degussa P25) en suspensión. La reacción bajo estas condiciones presentó la constante cinética más alta (determinada por el método de L-H)
 $K_{app}=1.465 \times 10^{-1} \text{ (kJ/L)}^{-1}$
- El uso de un reactor fotocatalítico de baja concentración permitió realizar el proceso de remoción de manera eficiente aun en condiciones variadas de radiación solar.

RECOMENDACIONES

“Nuestros primeros esfuerzos son puramente instintivas incitaciones de una vívida e indisciplinada imaginación. Pero esos impulsos tempranos, aunque no son inmediatamente productivos, son del momento más grande y podrían darle forma a nuestros mismos destinos.”

Nikola Tesla

- La oxidación de naproxeno con persulfato (en ausencia de catalizador e irradiancia UVA), resultó ser un proceso de relevante al remover más del 90% del contaminante emergente; sin embargo, en la literatura no se encuentran datos reportados sobre la oxidación del naproxeno con este oxidante, por cual se debe realizar un estudio más amplio en este proceso.
- En próximas investigaciones sería conveniente realizar pruebas de oxidación de naproxeno mediante fotocatalisis heterogénea a diferentes concentraciones iniciales, para que esto permita determinar la constante cinética (k) y la constante de adsorción (K) trabajando bajo las siguientes condiciones: pH inicial de 8, con una concentración inicial de persulfato (0.0005 M) y con 0.1 g/l de TiO_2 (Degussa P25) en suspensión.
- La oxidación de contaminantes orgánicos mediante un reactor fotocatalítico solar de baja concentración geométrica (cercana a 1) debería ser eficiente aun en condiciones de lluvia ligera y/o días nublados debido a la óptica del colector CPC. Sería conveniente probar esta hipótesis.

REFERENCIAS

“El éxito consiste en obtener lo que se desea. La felicidad, en disfrutar lo que se obtiene”

Ralph Waldo Emerson

- Aguado J., (2006), *REACTORES BIOLÓGICOS SECUENCIALES (SBR): UNA TECNOLOGÍA VERSÁTIL PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES*, en Universidad Autónoma de Madrid, [En línea], Madrid, disponible en: <http://www.madrimasd.org/blogs/remtavares/2006/12/01/53336>. [Consultado el día 14 de Marzo del 2014]
- Ambientum. (2004). *TRATAMIENTO FÍSICO-QUÍMICO EN UNA EDAR*. [En línea]. No 5. En revista Ambientum, disponible en: http://www.ambientum.com/resultado_busqueda_google.asp?cx=partner-pub-4503686720356813%3Ajhrm10ff1xi&cof=FORID%3A9&ie=ISO-8859-1&q=tratamiento+fisco-quimico+de+una+edar&sa=Buscar. [Consultado el día 30 de Noviembre del 2013]
- Barceló, D. (2007). *CONTAMINANTES EMERGENTES* en Departamento de Química Ambiental en el Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales Barcelona. [En línea] Barcelona, disponible en: <http://www.abc.es/informacion/natural/071224-damia-barcelo.asp>. [Consultado el día 24 de octubre del 2013]
- Barón J. (2009). *DETERMINACIÓN DE CONCENTRACIONES DE TRICLOSÁN (DISRUPTOR DEL SISTEMA ENDOCRINO) EN LODOS DE ALCANTARILLADO DE BOGOTÁ Y EN AGUA CRUDA Y BIOSÓLIDO DE LA PTAR EL SALITRE* en Departamento de Ingeniería Civil y Ambiental y Universidad de los Andes. [En línea] Bogotá, disponible en: http://oab.ambientebogota.gov.co/resultado_busquedas.php?AA_SL_Session=8cf97c692bfb8&x=4920. [Consultado el día 1 de febrero del 2014]
- Baum H. & Gordon J., (1984). *GEOMETRIC CHARACTERISTICS OF IDEAL NONIMAGING (CPC) SOLAR COLLECTORS WITH CYLINDRICAL ABSORBER*. Blaustein Institute for Desert Research. Ben-Gurion University of the Negev, sede Boquer Campus, Israel.
- Becerril, E. (2009) *CONTAMINANTE EMERGENTES EN EL AGUA* en Revista Digital Universitaria. [En línea]. No 3. México Df., disponible en: <http://www.revista.unam.mx/vol.10/num8/art54/art54.pdf> [Consultado el día 22 de octubre del 2013]
- Blanco G. 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.
- Blanco Gálvez J., Malato Rodríguez S., Peral J, Sánchez B. y A. Cardona. (2012) *DISEÑO DE REACTORES PARA FOTOCATALISIS: EVALUACIÓN COMPARATIVA DE LAS DISTINTAS*

OPCIONES. [En línea]. En Estructplan on line, disponible en: <http://www.estrucplan.com.ar/Producciones/entrega.asp?IdEntrega=3025> . [Consultado el día 20 de Mayo del 2014]

- Blanco, J. Malato, C. Estrada, E. Bandala y T. Leal. (2001). *PURIFICACIÓN DE AGUAS POR FOTOCATALISIS HETEROGENEA: ESTADO DEL ARTE*.
- Boluda C., Duque B. y G. Gulyas. (2006). *LIGNANOS (3): ENTEROLIGNANOS Y ACTIVIDAD ESTROGÉNICA* en Instituto Universitario de Bio-orgánica “Antonio González” y Universidad de La Laguna. [En línea] España, disponible en www.fitoterapia.net. [Consultado el día 30 de enero del 2014]
- Canosa M. (2006). *DESARROLLO DE MERODOLOGÍA ANALÍTICA PARA LA DETERMINACIÓN DE TRICLOSAÍN Y PARABENES. APLICACIÓN AL ESTUDIO DE SU DISTRIBUCIÓN Y TRANSFORMACIÓN EN MUESTRAS AMBIENTALES* en Facultad de Química y Universidad de Santiago de Compostela. [En línea] Santiago, disponible en: <http://books.google.com.mx/books?id=2JxbiSyy01IC&printsec=frontcover&hl=es#v=onepage&q&f=false>. [Consultado el día 1 de febrero del 2014]
- Carvajal, S. (2011) *FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA PARA EL ABATIMIENTO DE TENSOACTIVOS ANIÓNICOS EN AGUAS RESIDUALES* en Revista P+L [En línea]. No 2. Magdalena, disponible en: http://www.scielo.org.co/scielo.php?pid=S1909-04552011000200009&script=sci_arttext [Consultado el día 25 de octubre del 2013]
- Chuc Altamirano, Norma Nadllely (2009). *REDUCCIÓN DE LA CARGA ORGÁNICA EN EL RESIDUAL EN UNA PLANTA INDUSTRIAL MEDIANTE LA APLICACIÓN DE LA REACCIÓN DE FENTON*. Tesis para la obtención del título de Ingeniero Químico, Universidad Veracruzana, Coatzacoalcos.
- Condorchem Envitech. (s.f.). *TRATAMIENTO BIOLÓGICO DE AGUAS RESIDUALES*. [En línea]. Disponible en: <http://blog.condorchem.com/tag/sistemas-anoxicos/>. [Consultado el día 20 de febrero del 2014]
- Cumbre de Johannesburgo. (2002). *El Agua*. Recuperado el 12 de octubre del 2013, de <http://www.cinu.org.mx/eventos/conferencias/johannesburgo/medios/carpeta/agua.htm>
- Feria M. (2005). *FÁRMACOS ANALGÉSICOS-ANTITÉRMICOS Y ANTIINFLAMATORIOS NO ESTEROIDEOS. ANTIARTRÍTICOS*. En: JESÚS FLÓREZ. *Farmacología Humana*. Cuarta Edición. España. Masson.
- Fernández, J., (2003) *EL AGUA, UN RECURSO INDISPENSABLE* en *Ayuda en Acción*. [En línea]. México, disponible en: <http://www.ayudaenaccion.org/contenidos/documentos/El%20agua%20un%20recurso%20indispensable.pdf> [Consultado el día 5 de octubre del 2013]
- Flancy C., (2003), *ENOLOGÍA: FUNDAMENTOS CIENTIFICOS Y TECNOLOGICOS*, 2da Ed., Madrid, Iragra.
- Galicia, R.; Pérez R. E. y M. J. Castellanos, (2008) *QUIMICA I, AGUA Y OXIGENO*, 3ra Ed., México DF, Dirección General del Colegio de ciencias y humanidades.

- García L. (2009) *PROCESO FOTOFENTON DE OXIDACIÓN QUÍMICA PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS INDUSTRIALES*. Tesis para obtener el título de Ingeniero Químico, Universidad Carlos III de Madrid.
- García, S. (2011) *CONTAMINANTES EMERGENTES: EFECTOS Y TRATAMIENTOS DE REMOCIÓN* en Revista Química Viva. [En línea]. No 2, Quebec., disponible en: <http://www.quimicaviva.gb.fcen.uba.ar/v10n2/garcia.html>. [Consultado el día 26 de octubre del 2013]
- Gil M. J. & Soto A. M., (2012) *CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUAS, EFECTOS Y POSIBLES TRATAMIENTOS*, [En línea], disponible en: <http://www.scielo.org.co/pdf/pml/v7n2/v7n2a05.pdf>. [Consultado el día 30 de marzo del 2015]
- Herrera G. (2014) *DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES PRESENTES EN ELE GUA MEDINTE FOTOCATÁLISIS SOLAR*. Tesis para obtener el título de Maestro en Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México.
- Herrmann, J. (1999). *HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS: FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS TO THE REMOVAL OF VARIOUS TYPES OF AQUEOUS POLLUTANTS*.
- Herrmann, J. (2005). *HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS: STATE OF THE ART AND PRESENT APPLICATIONS*. Villeurbanne Cedex, France.
- Herrmann, J. (2010). *DESTRUCCIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA*. Laboratorio de Química del Medioambiente. Cedex.
- Herrmann, J. (2010). *HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS: FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS TO THE REMOVAL OF VARIOUS TYPES OF AQUEOUS POLLUTANTS*.
- Herrmann, J.M. (2010). *PHOTOCATALYSIS FUNDAMENTALS REVISITED TO AVOID SEVERAL MISCONCEPTIONS*. *Applied Catalysis B: Environmental*.
- INEGI. (2006). *Estadísticas a propósito del día mundial del agua*. Recuperado el 15 de octubre del 2013, de <http://www.inegi.gob.mx/inegi/contenidos/espanol/prensa/contenidos/estadisticas/2006/agua2006.pdf>
- ISTAS. (2012). *DISRUPTORES ENDOCRINOS; NUEVAS RESPUESTAS*. (s.f.). Recuperado el 30 de enero de 2014, de <https://www.google.com.mx/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&ved=0CCkQFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.vialactea.org%2Fdownload%2F490%2F304%2FDisruptores%2520endocrinos%2C.pdf&ei=8yf0Up6WOZOMyAGhzoHIBg&usq=AFQjCNHqeJDF0EgPVU9dnJwOmoc7s9Huw&sig2=suuWTdTjYh7H2i0uOJ1Hg&bvm=bv.60983673,d.b2l>
- ISTAS. (s.f.) *DISRUPTORES ENDOCRINOS: UN NUEVO RIESGO TOXICO*. Recuperado el 30 de enero de 2014, de <http://www.redunidadesdeigualdad.udl.cat/fileadmin/Recursos/Salud/disruptoresendocrinos.pdf>
- Jiménez B., (2001). *LA CONTAMINACIÓN AMBIENTAL EN MÉXICO*. México, D.F., Limusa.

- Jiménez C. (2011) *CONTAMINANTES ORGÁNICOS EMERGENTES EN EL AMBIENTE: PRODUCTOS FARMACEUTICOS* en Revista Digital Lasallista de Investigación. [En línea]. Vol. 8 No 2. México D.F., disponible en: http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1794-444920 [Consultado el día 20 de marzo del 2015]
- Jutglar L. (2004) *ENERGÍA SOLAR*. Departamento de Física Aplicada & Óptica, Universidad de Barcelona. Ediciones Ceac. Barcelona.
- Leyva C. (2013) *CONTAMINACIÓN DEL AGUA POR DESCARGA DE AGUAS RESIDUALES*, Tesis para obtener grado de Especialidad en gestión e impacto ambiental, Universidad Veracruzana.
- Luna M. (2010), *ANÁLISIS CUANTITATIVO POR ABSORCIÓN. ESPECTROFOTOMETRÍA VISIBLE*. Guía de trabajos prácticos de química analítica. Editorial Científica Universitaria. Universidad Nacional de Catamarca. Catamarca, Argentina.
- Malle J. (2008), *AMINOÁCIDOS ESTRUCTURA Y PROPIEDADES ENLACE PEPTÍDICO PÉPTIDOS*, Universidad Peruana Cayetano Heredi, Departamento de Bioquímica, Biología Molecular & Farmacología Curso Bioquímica.
- Manahan S. (2007). *INTRODUCCION A LA QUIMICA AMBIENTAL*. México, D.F., Reverte.
- Manzano M. (2008) *ELIMINACIÓN DE FÁRMACOS PRESENTES EN AGUAS RESIDUALES URBANAS MEDIANTE PROCESOS TIPO FENTON HETEROGÉNEOS* en Burjc digital Universidad Rey Juan Carlos. [En línea]. Disponible en: <https://eciencia.urjc.es/handle/10115/5568> [Consultado el día 20 de marzo del 2015]
- Martínez J.J., Morel M.A. & Quintana Z., (2007). *NAPROXENO*. Universidad Nacional del Nordeste. Cátedra de Química Analítica.
- Martínez S. (2014). *OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE TRICLOSAN MEDIANTE TIO₂ SOPORTADO EN TEZONTLE EN UN REACTOR TIPO CPC*. Tesis para obtener grado de Ingeniero Químico. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Medina J. & Berrocal J. (2008) *VALIDACIÓN DE MÉTODO ANLÍTICO DE VALORACIÓN DE NAPROXENO SÓDICO 550 mg, TABLETA POR CROMATOGRFÍA LIQUIDA DE ALTA PERFORMANCE*, Tesis para obtener el título profesional de Químico Farmacéutico, Universidad Nacional Mayor de San Marcos.
- Mejía, M., (2013). *EL PLANETA, EN RIESGO POR ESCASEZ Y CONTAMINACIÓN DEL AGUA* en *Revista Vértigo* [En línea]. No. 3. Marzo 2013. México, disponible en: <http://www.vertigopolitico.com/articulo/6894/El-planeta-en-riesgo-por-> [Consultado el día 12 de octubre del 2013]
- Mendoza C. (2012) *EL POTENCIAL DE LA RADIACIÓN SOLAR*. [En línea]. Disponible en: <http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/277/A5.pdf?sequence=5> . [Consultado el día 28 de octubre del 2014]
- Metcalf & Eddy. Ed. (1998). *INGENIERÍA DE AGUAS RESIDUALES*. Tratamiento, vertido y reutilización. Mc. Graw-Hill.

- Morales X. (2012). *ESTUDIO DEL EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE BIOSÓLIDOS SOBRE LA MOVILIDAD DE ANTIINFLAMATORIOS NO ESTEROIDALES EN SUELOS DE LA REGIÓN METROPOLITANA*. Tesis para obtener grado de Químico. Santiago, Chile. Universidad de Chile.
- Narváez L. & Coheren J., (2012). *APLICACIÓN DE LA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA SOLAR PARA LA DEGRADACIÓN DE RESIDUOS FARMACÉUTICOS EN EFLUENTES LÍQUIDOS*. Tesis de Grado presentada como requisito para optar al título de Ingeniero Químico. Universidad de Cartagena. Cartagena de Indias.
- Ortega, L., (2013). *LA HIDROFERA: CONTAMINACIÓN* en IES Santiago Grisolía. [En línea] Cuenca, disponible en: http://roble.pntic.mec.es/lorg0006/dept_biologia/archivos_texto/ctma_t5_hidrosfera_contaminacion.pdf [Consultado el día 20 de octubre del 2013]
- Osorio, F.; Torres, J. y M. Sánchez, (2010) *TRATAMIENTO DE AGUAS PARA LA ELIMINACIÓN DE MICROORGANISMOS Y AGENTES CONTAMINANTES*, Madrid, Ediciones Díaz y Santos.
- Portela R. (2008). *ELIMINACIÓN FOTOCATALÍTICA DE H₂S EN AIRE MEDIANTE TiO₂ SOPORTADO SOBRE SUSTRATOS TRANSPARENTES EN EL UV-A*. Tesis para obtener grado doctoral. Universidad Santiago de Compostela.
- *PRINCIPALES ACUÍFEROS DE LA REPUBLICA MEXICANA*. (s.f.). Recuperado el 25 de enero de 2014, de <http://siga.cna.gob.mx/ArclMS/Website/Acuiferos/viewer.htm>
- Pulperio O. & Rodriguez Y. (2011). *Validation of analytical methods for the quality control of Naproxen suppositories*. En línea]. Universidad de La Habana. La Habana., disponible en http://www.bvs.sld.cu/revistas/far/vol45_3_11/far04311.htm
- Ramalho. (1996). *TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES*, Barcelona, Reverte.
- Ramos, R.; Sepúlveda R. & F. Moreto, (2003) *EL AGUA EN EL MEDIO AMBIENTE, MUESTREO Y ANALISIS*, México Df, Plaza y Valdes.
- Reinoso P., (2009). *DEGRADACION DE RESORCINOL POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA MEDIADA POR TiO₂ Y H₂O₂*. Trabajo de grado para optar al título de Tecnología Química. Universidad Tecnológica de Pereira. Pereira, Colombia.
- Rufes P. (2010), *ENERGÍA SOLAR TÉRMICA*. Barcelona, España. Marcombo.
- Sainz, J. (2005). *TECNOLOGÍA PARA LA SOSTENIBILIDAD. PROCESOS Y OPERACIONES UNITARIAS EN DEPURACIÓN DE AGUAS RESIDUALES*. Madrid. Edita Fundación EOI.
- Sans R., (1996). *INGENIERÍA AMBIENTAL: CONTAMINACIÓN Y TRATAMIENTOS.*, Colombia, Marcombo.
- Silva J, Giraldo A. & R. Torres. (2013). *DEGRADACION SONOQUIMICA DE NAPROXENO MODELO PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS QUE CONTIENEN PRODUCTOS FARMACEUTICOS*. Medellín, Colombia. Universidad de Antioquia.
- Silva V. (2008), *EVALUACIÓN DE CONTAMNANTES EMERGENTES EN FUENTES DE ABASTECIMIENTO DEL VALLE DE TULA*. Tesis para optar por el grado de Maestra en Ingeniería. Universidad Nacional Autónoma de México. Cd. De México.

- Ternes T., Stuber J., Herrmann N., McDowell D., Ried A., Kampmann M. y Teiser B., (2003). Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater Water Res.
- Torrescano, J. (2009). *PARÁMETROS DE OPERACIÓN EN EL PROCESO DE TRATAMIENTO DE AGUA RESIDUAL POR LODOS ACTIVADOS* en revista aquaforum. [En línea]. No. 52, México Df., disponible en http://seia.guanajuato.gob.mx/document/AquaForum/AF52/AF5204_ParametrosOperacion.pdf. [Consultado el día 27 de octubre del 2013]
- Valera V., (2006). *OBTENCIÓN DE UN CONSORCIO MICROBIANO GRANULAR PARA LA BIODEGRADACIÓN DE FENOL EN UN REACTOR DISCONTINUO DE ALIMENTACIÓN SECUENCIADA*. Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Pachuca de Soto, México.
- Velasquez A., (s.f.), ESPECTROS ELECTROMAGNETICOS. TEORIA CUANTICA. . [En línea] Cuenca, disponible en: http://www.dcb.unam.mx/cerafin/bancorec/ejenlinea/3_Espectros_Planck.pdf. [Consultado el día 18 de mayo del 2015]
- Villaseñor, J. (2001) *ELIMINACIÓN BIOLÓGICA DE FOSFORO EN AGUAS RESIDUALES URBANAS*, Castilla-La Mancha. Servicio de Publicaciones de Castilla- La Mancha.
- Wintgens T., Gellenkemper M. & Melin T, (2002). *ENDOCRINE DISRUPTER REMOVAL FROM WASTEWATER USING MEMBRANE BIOREACTOR AND NANOFILTRATION TECHNOLOGY*. Desalination.

ANEXOS

“Lo que sabemos es una gota de agua; lo que ignoramos es el océano”

Isaac Newton

Anexo A

Técnica utilizada para el seguimiento de la oxidación fotocatalítica del naproxeno.

Para analizar el proceso de oxidación fotocatalítica del NPX fue necesario emplear una técnica analítica, en el presente trabajo se utilizó la espectrofotometría.

Se utilizó el espectrofotómetro, mediante el cual se determinaba la concentración de NPX a lo largo del proceso de oxidación fotocatalítica.

La espectrofotometría se refiere a los métodos cuantitativos de análisis químico que utilizan la luz para medir la concentración de las sustancias químicas. Se conocen como métodos espectrofotométricos y según sea la radiación utilizada como espectrofotometría de absorción visible (colorimetría), ultravioleta e infrarroja.

La espectrofotometría se basa en la capacidad de las sustancias de absorber energía radiante, lo cual indica la absorción y emisión de luz a través de ellas en forma de miles de millones de moléculas energéticas (fotones), son ondas electromagnéticas de una longitud de onda específica, o mejor dicho, en un rango limitado del espectro de radiación electromagnética (Martínez, 2014)

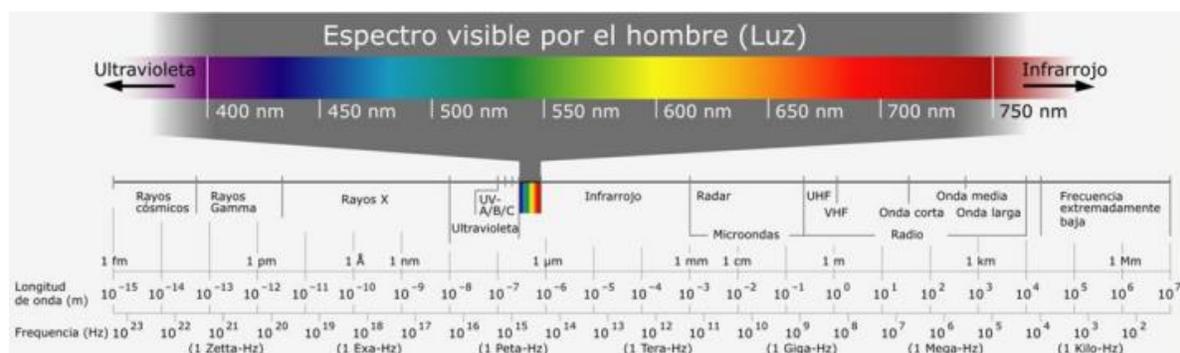


Figura 48. Espectro electromagnético (Velásquez, s.f.)

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). (Martínez, 2014)

LEY DE BEER

Si se hace incidir un haz de luz a través de una solución (Fig.49) que contenga una especie absorbente, 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). La transmitancia T de la solución es la fracción de radiación incidente transmitida por la solución:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{Ec.A1}$$

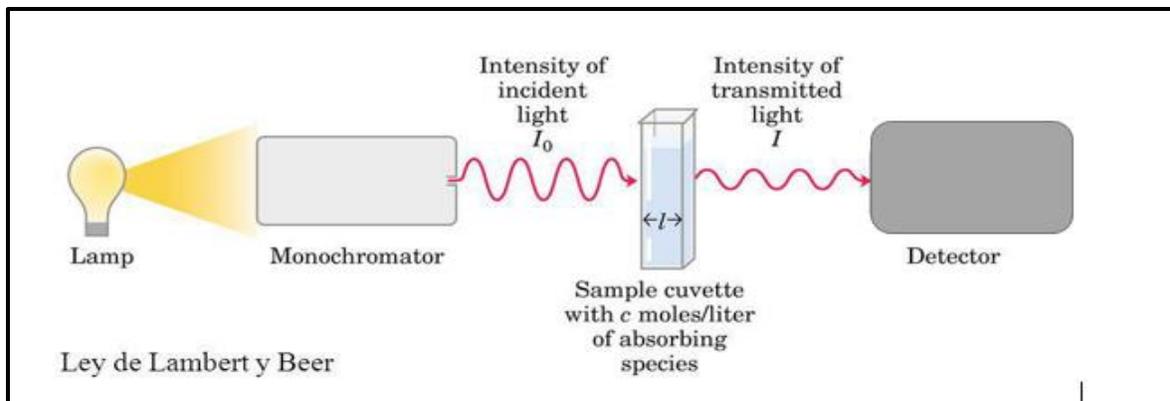


Figura 49. Ley de Lambert Beer (Esquema). (Malle, 2008)

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 (Luna, 2010):

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot b \cdot c \quad \text{Ec.A2}$$

“La absorbancia de una solución es directamente proporcional a la concentración y a la longitud del paso de la luz”.

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c \quad \text{ó} \quad A = a \cdot b \cdot c \quad \text{Ec.A3}$$

Siendo:

A : absorbancia. No tiene unidades.

ϵ : el coeficiente de extinción molar, también llamado coeficiente de absorción. Es constante para un compuesto dado siempre que se fijen condiciones de longitud de onda, de pH, de temperatura, de solventes, etc. Sus unidades son $l / (\text{mol} \cdot \text{cm})$.

a : siendo a la absorptividad para una especie cuya concentración se expone en gramo/litro.

b : es la longitud de paso de la luz, en cm.

c : es la concentración del absorbente. Se mide en mol/L.

La aplicación práctica de la Ley de Beer es, que conociendo la absorbancia de una sustancia podemos averiguar su concentración y esto lo podemos hacer de dos formas:

1. Por comparación con una solución conocida: si tenemos 2 soluciones, un problema (P) y un estándar (S), podemos establecer la siguiente relación matemática entre ellas:

2. A través de una curva de calibración: la curva de calibración es la representación gráfica en un eje de coordenadas de la Absorbancia (eje de ordenadas) frente a la Concentración (eje de abscisas). Se ensayan varias soluciones de concentración conocida y se determinan sus Abs, construyéndose la curva de calibrado, que es una recta. Una vez ensayadas las

soluciones problema, su concentración se averigua por interpolación de las Abs de las soluciones problema en la curva de calibración.

Hay que tener en cuenta la LINEALIDAD, que es el intervalo de concentraciones del cromógeno entre las cuales existe una relación lineal entre Absorbancia y Concentración.

Cuando la concentración del cromógeno sobrepasa los límites de linealidad se deja de cumplir la Ley de Beer, convirtiéndose la recta en una curva. La lectura de la Absorbancia fuera de los límites de linealidad se traduce en una concentración falsamente baja de cromógeno. En esta situación, hay que diluir la muestra para que su concentración entre en los límites de la linealidad.

Anexo B

Graficas efecto de la presencia de un oxidante ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)

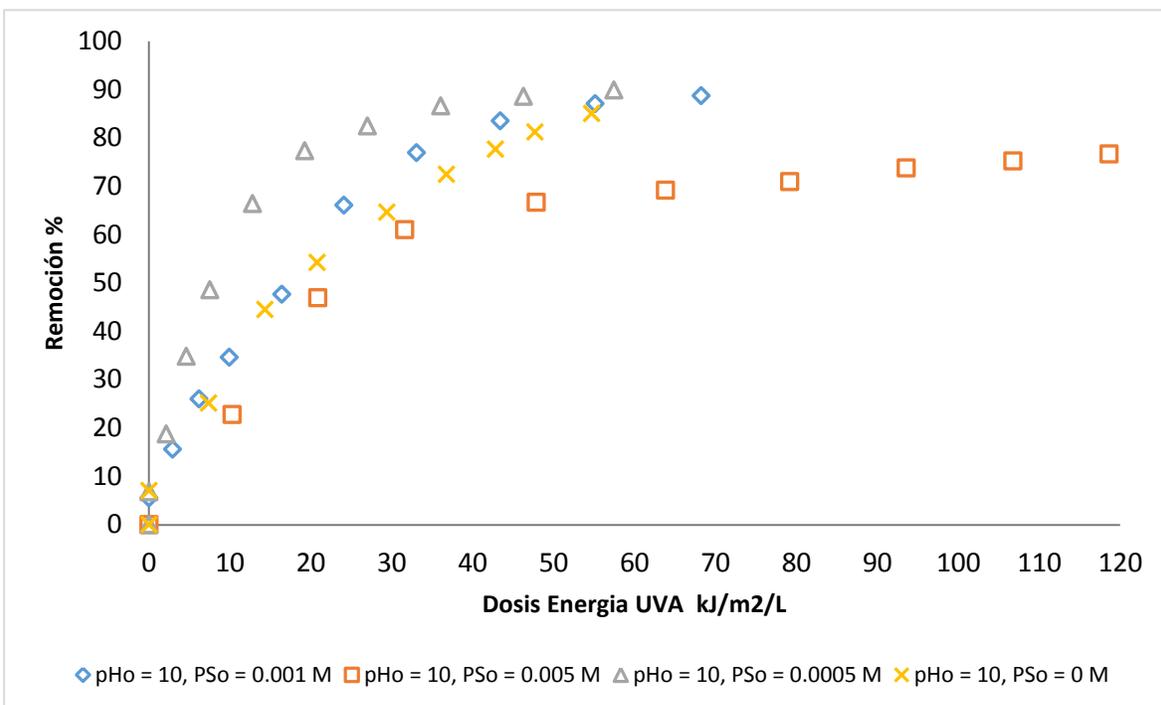


Figura 50. Efecto de la presencia del persulfato de sodio en la oxidación foto catalítica a pH=10

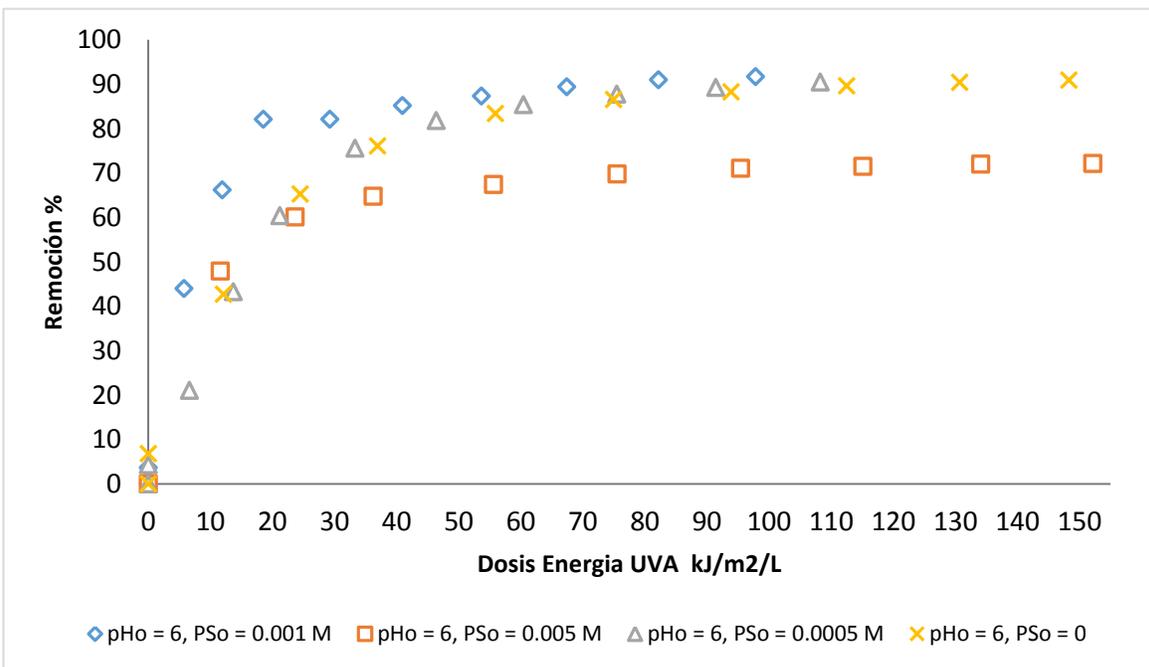


Figura 51. Efecto de la presencia del persulfato de sodio en la oxidación foto catalítica a pH=6

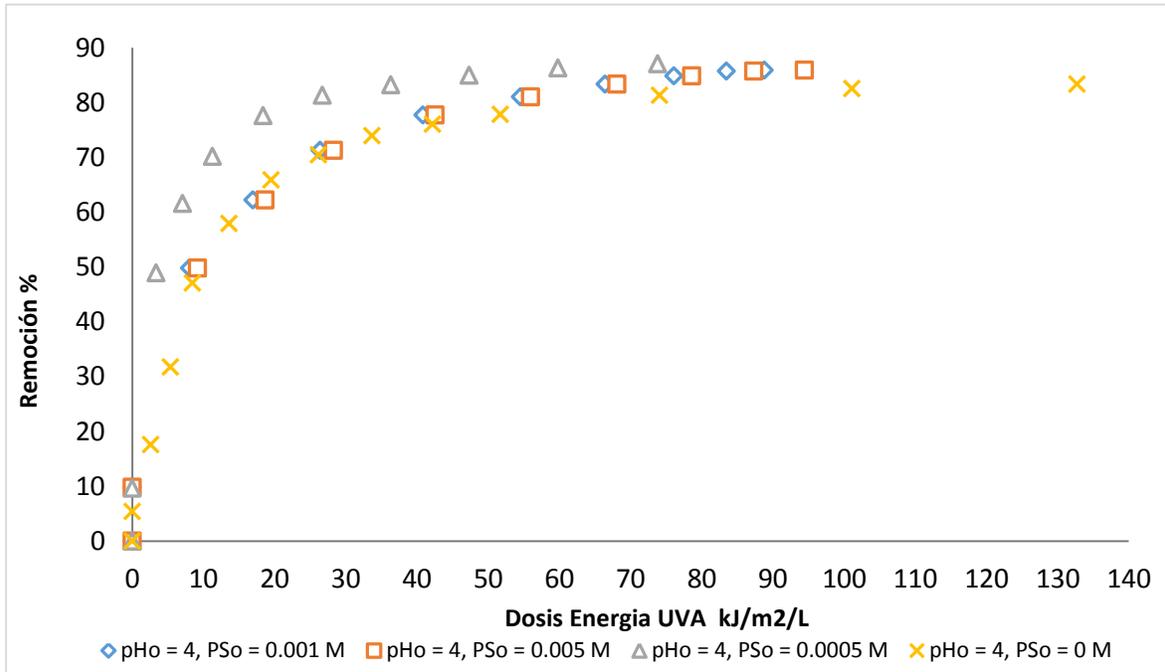


Figura 52. Efecto de la presencia del persulfato de sodio en la oxidación foto catalítica a pH=4

Anexo C

Graficas efecto del pH en la eliminación de Naproxeno

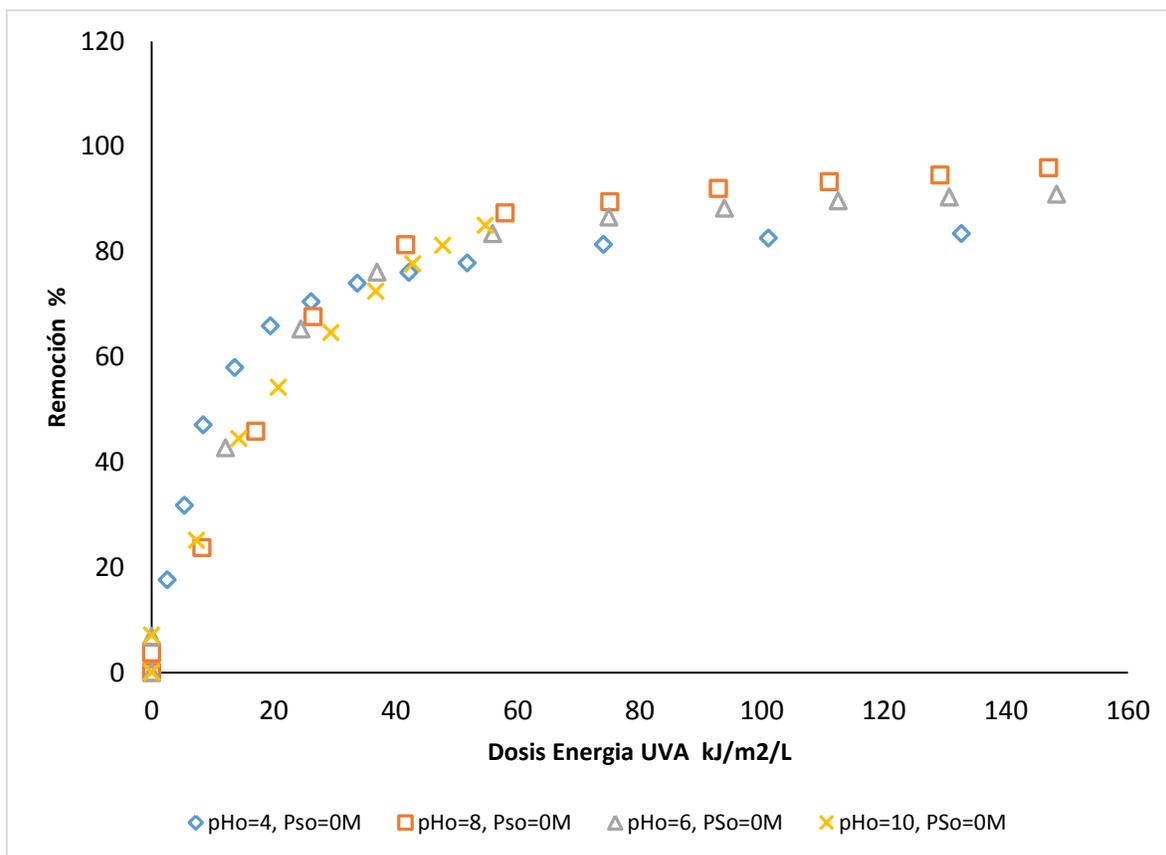


Figura 53. Progreso de remoción de naproxeno a diferentes pH ($P_{s_0} = 0M$)

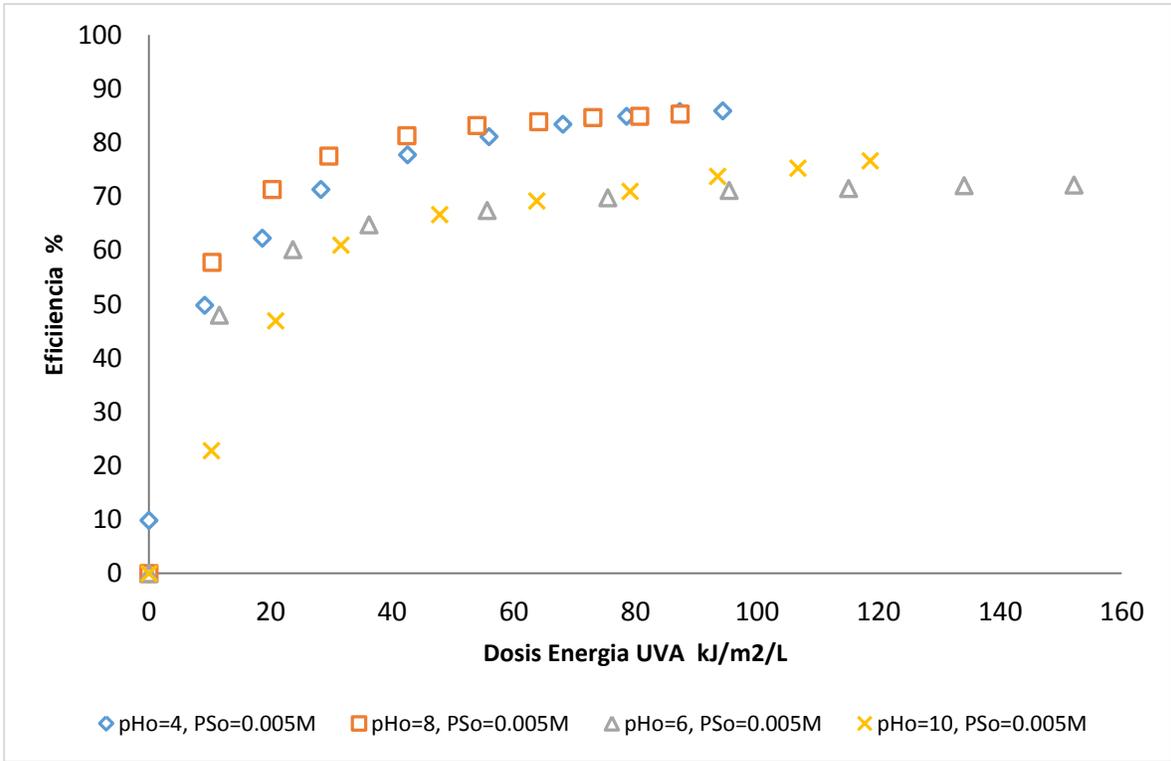


Figura 54. Progreso de remoción de naproxeno a diferentes pHo (Pso =0.005M)

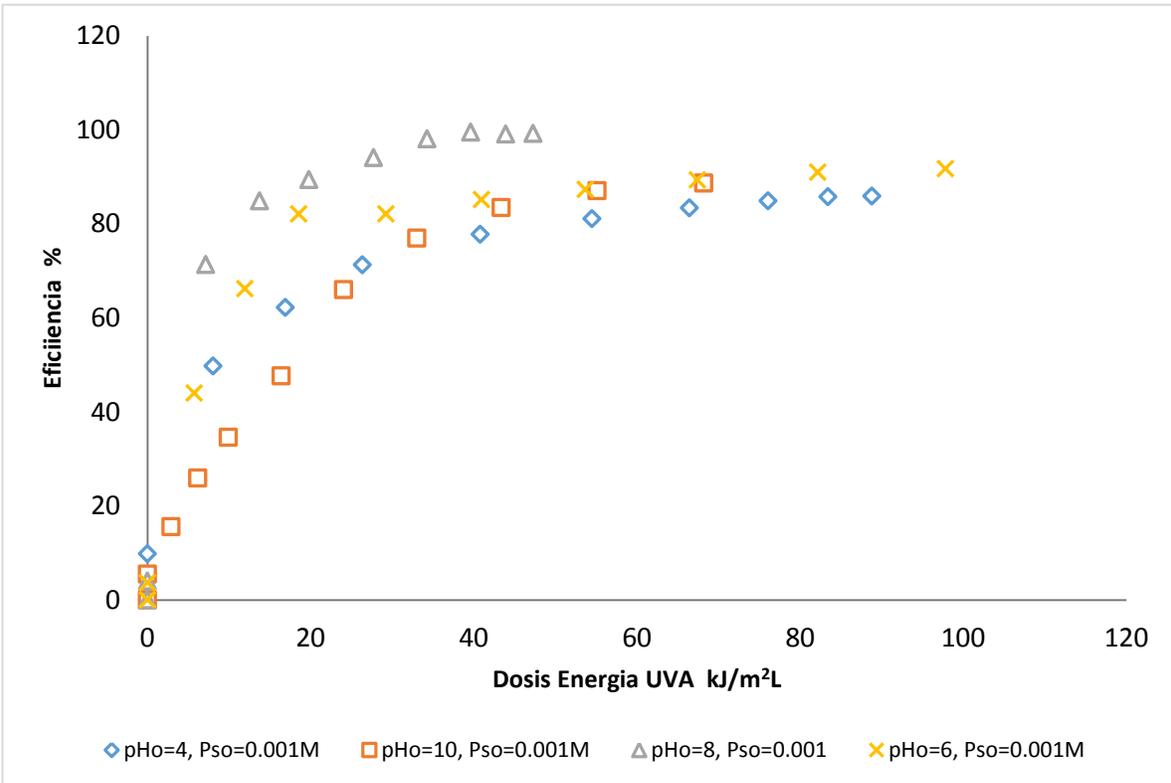


Figura 55. Progreso de remoción de naproxeno a diferentes pHo (Pso=0.001M)

Anexo D

Graficas análisis cinético basado en la irradiación UVA recibida

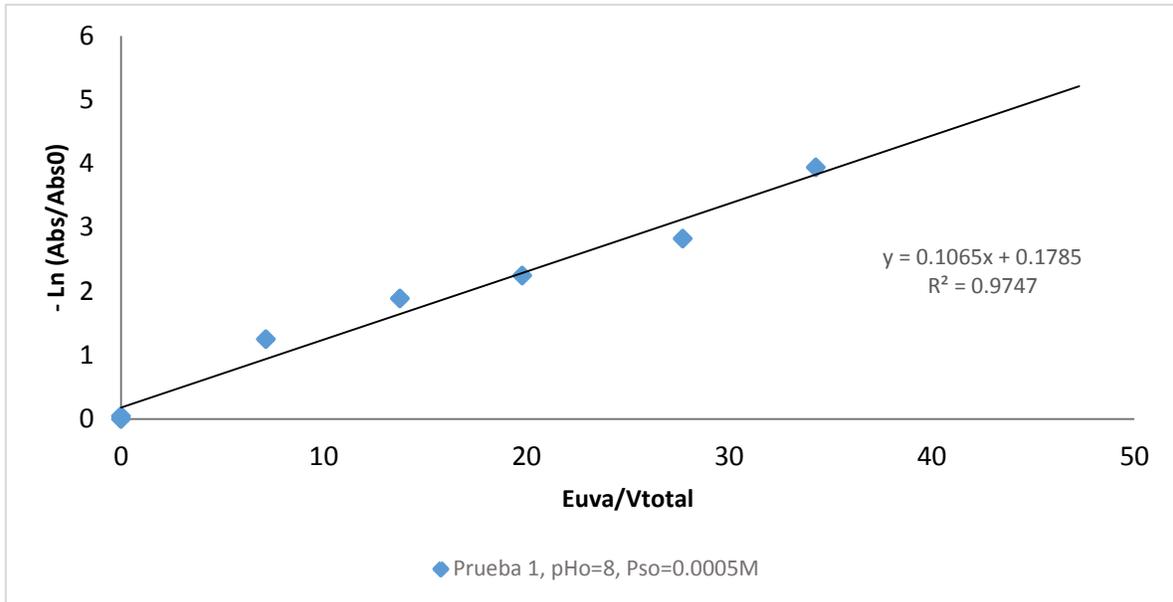


Figura 56. Constante de pseudo-primer orden L-H para prueba 1; pH=8, P_{s_0} =0.0005M

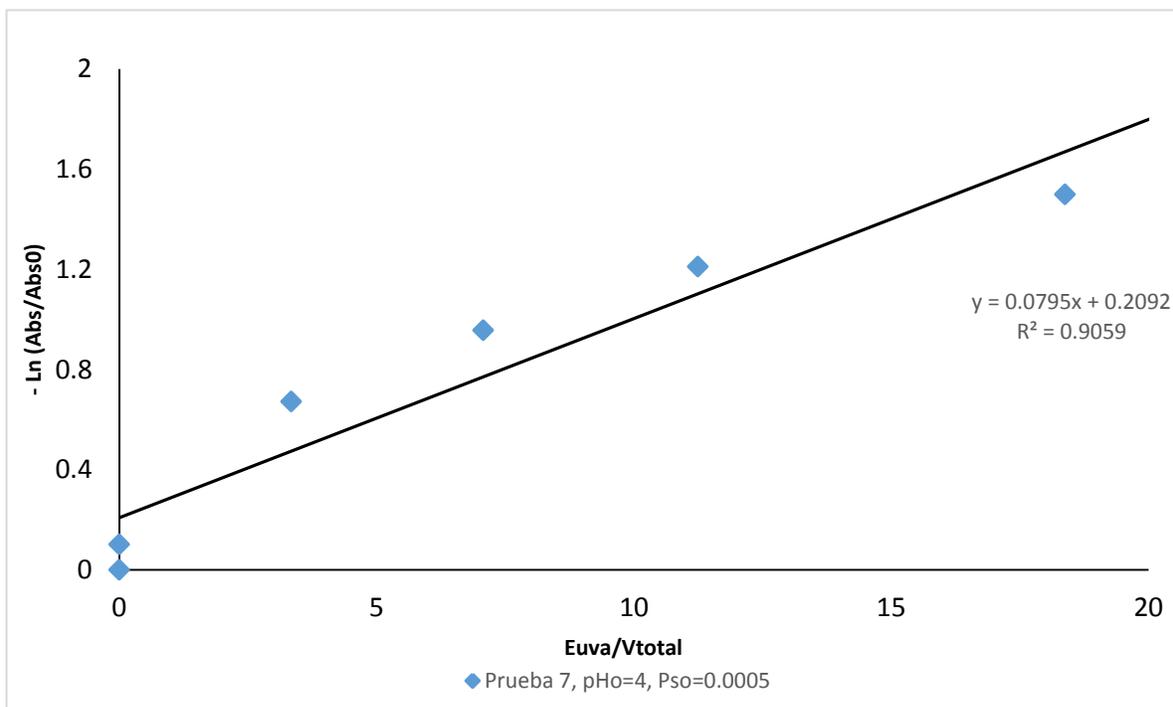


Figura 57. Constante de pseudo-primer orden L-H para prueba 7; pH=4, P_{s_0} =0.0005M

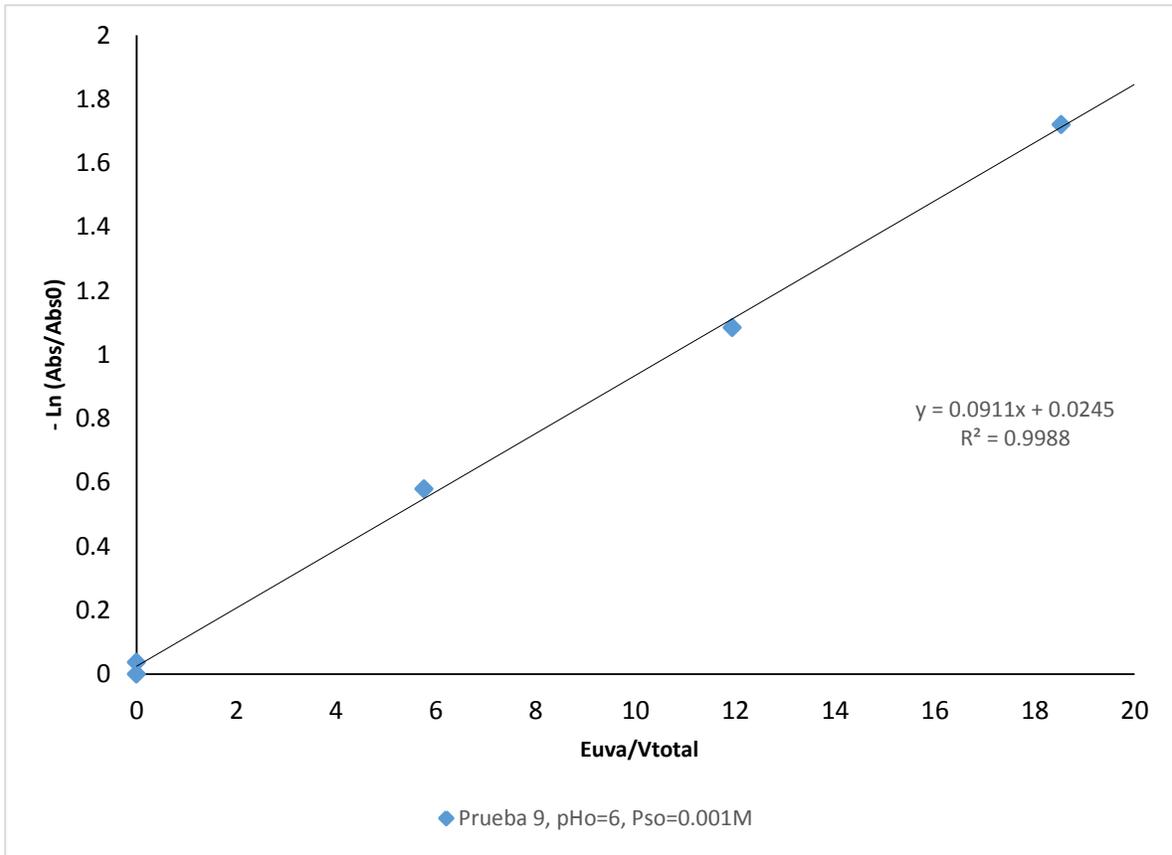


Figura 58. Constante de pseudo-primer orden L-H para prueba 9; pH=6, $P_{s_0} = 0.0001M$

Anexo E

Reactor heterogéneo solar tipo CPC

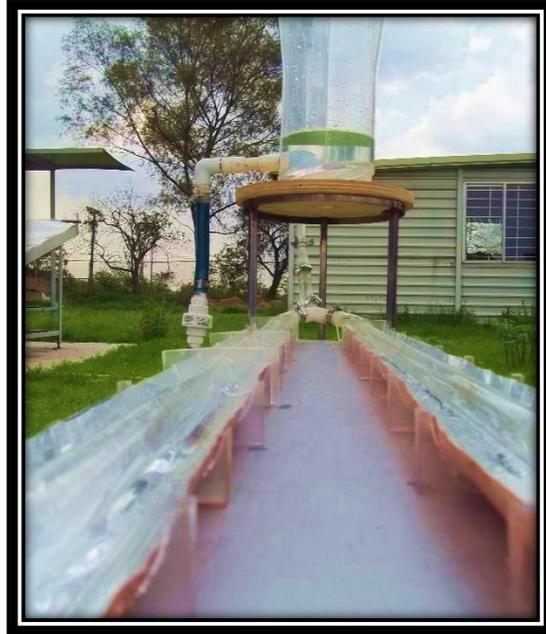


Figura 59. Colectores CPC



Figura 60. Reactor Heterogéneo solar

Anexo F

Publicaciones

- Congreso internacional. Third Latin American Congress of Photocatalysis. IPICYT, San Luis Potosí. 13 a 17 de octubre de 2014. Presentación oral. **Aqueous Naproxen photocatalytic oxidation with a solar CPC slurry reactor horizontally placed in Mexico City**. Coautores: Sandra Pinto Pérez, Yolanda Marina Vargas-Rodríguez, Rafael Almanza, Graciela Delgadillo, Julio César Morales-Mejía.
- Congreso internacional. XXXVIII Semana Nacional de Energía Solar y XI Congreso Iberoamericano, Querétaro, 06 a 10 de octubre de 2014. Presentación oral: **Oxidación por fotocátalisis heterogénea solar de Naproxeno en un reactor CPC de concentración unitaria**. Coautores: Rafael Almanza, Yolanda Marina Vargas, Graciela Delgadillo, Sandra Pinto, Julio César Morales-Mejía.
- Journal of Photochemistry and Photobiology A (en revisión). **Photocatalytic oxidation of aqueous Naproxen with a solar CPC slurry reactor horizontally placed**. Perla Patricia Hernández-Colorado, Sandra Pinto, Julio César Morales-Mejía, Yolanda Marina Vargas-Rodríguez, Graciela Ruth Delgadillo García, Rafael Almanza.