



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

“Fotocatálisis heterogénea basada en TiO_2 e irradiancia UVA para la oxidación y remoción de sacarina acuosa.”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADA EN QUÍMICA

P R E S E N T A:

Sandra Isabel Silva Gómez

Asesor: Dr. Julio César Morales Mejía

Coasesor: Dr. Rafael Almanza Salgado



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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
SUPERIORES CUAUTITLÁN
ASUNTO: VOTO APROBATORIO

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

Fotocatálisis heterogénea basada en TiO₂ e irradiancia UVA para la oxidación y remoción de sacarina acuosa.

Que presenta la pasante: Sandra Isabel Silva Gómez

Con número de cuenta: 307288846 para obtener el Título de la carrera: Licenciatura de 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 04 de Junio de 2015.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dra. Frida María León Rodríguez	
VOCAL	I.Q. Graciela Ruth Delgadillo García	
SECRETARIO	Dr. Julio César Morales Mejía	
1er. SUPLENTE	Dra. Yolanda Marina Vargas Rodríguez	
2do. SUPLENTE	Q.F.B. Claudia Pérez Garrido	

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

A mi madre y a mi padre

Dedicatoria

A **Dios**...*Pero ¿quién soy yo y quién es mi pueblo para que podamos ofrecer tan generosamente todo esto? Porque de ti proceden todas las cosas, y de lo recibido de tu mano te damos. 1 Crónicas 29:14*

A mis **padres** por todo el amor expresado en la dedicación y esfuerzo que han puesto en mi vida para hacer de mí una persona de provecho. Este logro es suyo.

A mi amado **Emir**, por ser mi compañero en este largo camino que apenas comienza y con quien ahora comparto la mayor de las fortunas. Las palabras siempre son cortas para expresarte mi amor.

A mi hija **Jana**, me permitiste terminar estas últimas páginas con una sola mano pues en la otra estoy sosteniendo el proyecto que alguna vez iniciaron mis padres, mi mayor deseo es heredarte el amor con el que yo crecí. Dedicado para ti.

A mi **familia** por todos esos valores tan preciados que me han heredado. Siempre he contado con ustedes.

A los incontables **amigos** que me encontré en esta travesía con quienes reí, llore, baile, compartí, tuvimos noches de insomnio, nos maravillamos de las cosas nuevas que conocíamos cada día, mi crecimiento no sería completo sin ustedes. Gracias por su amistad.

A **Diana, Areli y Adrián** mis hermanos, dos de ellos los adopte en el camino, este recorrido no sería lo mismo sin ustedes.

Al **Dr. Julio Morales** y al **Dr. Rafael Almanza** cuyos trabajos admiro. Dedico este trabajo por las oportunidades y enseñanzas, por completar mi formación profesional durante la licenciatura.

Entre líneas se encuentran muchos nombres pues ha habido muchas personas en este recorrido a las que recuerdo con mucha alegría y amor. Agradezco su apoyo, su confianza y el hecho de considerarme también en sus vidas.

“Deseo a todos y cada uno de ustedes, que logren la madurez de su mente para que sean lo más útiles posibles a la sociedad”.

Dr. Jorge Carpizo

Agradecimientos

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México por darme la oportunidad de hacerme una estudiante, por darme la preparación técnica, científica y humana que me permitirá ser útil a la sociedad. Gracias por hacer de mí una profesionista.

A la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, por cada uno de los docentes que compartieron su conocimiento, por el personal técnico e instalaciones que hicieron posible mi formación académica. Gracias por estas armas del conocimiento que con sabiduría espero emplear.

A mi asesor de tesis Julio Morales, por ser mi guía desde el inicio de este proyecto, por su enorme paciencia, porque pese a las dificultades durante este periodo nunca perdí su constancia y motivación. Agradezco su tiempo y disposición. Sin él no habría sido posible la conclusión de esta etapa. Gracias Julio por tu gran persona como tutor y amigo.

Al Dr. Rafael Almanza, por la oportunidad de conocerlo y de conocer su trabajo en energía solar, por la oportunidad de trabajar en la Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM y por todas las consideraciones que tuvo hacia mí en este periodo de trabajo. ¡Gracias!

Agradezco al personal técnico de la Planta Solar por estar presentes durante el desarrollo experimental de mi proyecto.

Agradezco al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT), proyecto IN107913 “Remediación de efluentes no biodegradables contaminados con sustancias “light” mediante procesos solares avanzados de oxidación fotoquímica”, por los fondos para desarrollar el presente trabajo. Agradezco a la DGAPA-UNAM por la beca recibida al inicio de mi tesis.

También al Programa Nacional de Becas 2014 por otorgarme la Beca de Titulación Para la Educación Superior 2014-2015.

Al Programa de Estaciones Meteorológicas del Bachillerato Universitario correspondiente al CCH Sur por permitirnos utilizar su registro de datos UV necesario para llevar a cabo este proyecto.

A Araceli Gómez mi tía, madrina y colega, que me recibió en su hogar para facilitarme el traslado a C.U. ¡Gracias por tu constante apoyo!

A todas aquellas personas que fueron participes en mi proyecto directa e indirectamente, a quienes trabajaron muy de cerca conmigo y a quienes sin su trabajo me habría perdido en el camino.

Resumen

En esta investigación se hizo uso de tecnología solar para realizar la oxidación fotocatalítica de sacarina acuosa con el uso de dióxido de titanio suspendido. Las condiciones de irradiancia UVA fueron dadas por lámparas en el simulador solar (SUNTEST) y un reactor solar tipo colector de canal parabólico (CCP). Antes de iniciar las pruebas fotocatalíticas, se realizaron varios ensayos preliminares y que sirvieron para comprobar si alguno de los fenómenos no catalíticos que podrían ocurrir de manera simultánea a la fotocatalisis (hidrólisis, termólisis, adsorción y fotólisis) serían de importancia y repercutiría sobre los resultados de las pruebas de oxidación fotocatalítica. Para precisar los parámetros de trabajo se utilizó un espectro UV-Vis, que permite ver el cambio de concentración del contaminante en el agua y la posible formación de subproductos. En los experimentos previos se encontró que la fotólisis causa un efecto en la absorbancia de sacarina; con respecto a las demás pruebas no se observaron cambios importantes que pudieran considerarse sobre los resultados de la oxidación fotocatalítica. Las reacciones fotocatalíticas se llevaron a cabo en el simulador solar con irradiancia de 70 W/m^2 . En éstas se estudió el grado de remoción de la sacarina con respecto: al uso de TiO_2 Degussa P-25, la variación de concentración de Persulfato como agente oxidante y la variación de pH. Se encontró que las mejores condiciones para la remoción de sacarina por fotocatalisis heterogénea con TiO_2 Degussa P-25 son en la presencia del persulfato (a una concentración de $1 \times 10^{-3} \text{ M}$) y a un pH ácido. Para asegurar que las mejores condiciones de trabajo halladas en el simulador solar son reproducibles en el sistema de reacción CCP (Colector de canal parabólico), se reprodujo las variaciones de la concentración de persulfato y pH iniciales. En este caso, la eficiencia de remoción de molécula orgánica está relacionada con la irradiancia UVA alcanzada y las condiciones experimentales iniciales. Además se encontró que la hidrólisis es un factor que aumenta la remoción de sacarina cuando está bajo los efectos de pH y temperatura.

Índice

Abreviaturas

Resumen

Introducción.....	1
Justificación.....	2
Objetivos.....	3
Hipótesis.....	3
1. Marco teórico.....	4
1.1 Energía solar.....	4
1.1.1 Conceptos generales de radiación.....	4
1.1.2 Radiación solar.....	6
1.1.3 Radiación ultravioleta.....	8
1.1.4 Tecnología de los colectores solares.....	10
1.1.4.1 Reactores solares para aplicaciones fotocatalíticas.....	14
1.1.4.2 Colectores de cilindro parabólicos (CCPs).....	16
1.2 Principios de oxidación por fotocatálisis heterogénea.....	19
1.2.1 Fotocatalizador: Definición y selección.....	20
1.2.2 Dióxido de titanio como fotocatalizador.....	22
1.2.3 Fotocatálisis heterogénea mediante TiO ₂	23
1.2.4 Parámetros fundamentales en fotocatálisis mediante TiO ₂	25
1.2.5 Oxidación fotocatalítica de contaminantes orgánicos.....	30
1.3 Edulcorantes como contaminantes de preocupación emergente.....	31
1.3.1 Contaminantes de preocupación emergente.....	32
1.3.1.1 Legislación mexicana sobre contaminantes orgánicos emergentes.....	35
1.3.2 Edulcorantes: definición y clasificación.....	38
1.3.2.1 Dulzura.....	38
1.3.2.2 Usos y aplicaciones.....	38
1.3.2.3 Ingesta diaria.....	39
1.3.2.4 Fuentes de contaminación del agua por edulcorantes.....	41
1.3.2.5 Riesgo ambiental de los edulcorantes.....	42
1.3.3 Sacarina.....	43
1.3.3.1 Características y aplicaciones de la sacarina.....	43
1.3.3.2 Evaluación toxicológica de la sacarina.....	44
2. Metodología.....	47
2.1 Desarrollo.....	48
2.1.1 Elaboración de las soluciones de sacarina.....	48

2.1.2	Procesos fisicoquímicos no fotocatalíticos.....	48
2.1.2.1	Hidrólisis.....	48
2.1.2.2	Termólisis.....	48
2.1.2.3	Adsorción.....	49
2.1.2.4	Fotólisis de sacarina en el simulador solar.....	49
2.1.3	Oxidación fotocatalítica dentro del simulador solar.....	49
2.1.3.1	Efecto de la adsorción inicial de la sacarina sobre el dióxido de titanio.....	49
2.1.3.2	Efecto del persulfato inicial.....	50
2.1.3.3	Efecto del pH inicial.....	50
2.1.4	Oxidación fotocatalítica en el reactor solar de tipo CCP.....	50
2.1.4.1	Fotocatálisis heterogénea bajo el mejor pH inicial.....	51
2.1.4.2	Fotocatálisis heterogénea bajo la mejor concentración de persulfato.....	51
3.	Resultados y discusión.....	52
3.1	Establecimiento de algunas condiciones analíticas de trabajo.....	52
3.2	Resultados de los procesos fisicoquímicos no fotocatalíticos.....	54
3.2.1	Hidrólisis.....	54
3.2.2	Termólisis.....	55
3.2.3	Fotólisis.....	56
3.2.4	Adsorción sobre el catalizador.....	56
3.3	Resultados de la oxidación fotocatalítica en el simulador solar.....	58
3.3.1	Cinética de las reacciones de fotocatalisis en el simulador solar.....	64
3.4	Resultados de la oxidación fotocatalítica en el reactor solar tipo CCP.....	69
3.4.1	Pruebas en el reactor solar tipo colector de canal parabólico CCP.....	70
3.5	Caracterización del dióxido de titanio.....	76
4.	Conclusiones.....	80
5.	Recomendaciones.....	81
	Anexos.....	82
	A.I Reactivos.....	82
	A.II Equipo.....	86
	A.III Conceptos de radiación solar ultravioleta.....	91
	A.IV Espectrofotómetro.....	93
	A. V. Irradiancia UVA en las pruebas fotoquímicas.....	95
	A. VI. Otros.....	98
	Referencias.....	101

Índice de tablas

Tabla 1. Energía de band gap de algunos semiconductores.....	21
Tabla 2. Concentraciones detectadas de edulcorantes en algunos países.....	32
Tabla 3. Límites máximos permisibles para contaminantes básicos con base en las NOM 001 a 003 de SEMARNAT.....	37
Tabla 4. Estructuras y propiedades de edulcorantes artificiales.....	40
Tabla 5. Propiedades de las tres formas en que se presenta la sacarina.....	45
Tabla 6. Parámetros para los cálculos de energía acumulada en el reactor fotocatalítico tubular de laboratorio.....	59
Tabla 7. Oxidación de la sacarina con respecto al pH inicial.....	61
Tabla 8. Constantes de rapidez de reacción en la fotocatalisis heterogénea de sacarina con TiO ₂ y con TiO ₂ más el agente oxidante persulfato (1x10 ⁻³ M).....	67
Tabla 9. Constantes de rapidez de reacción en la fotocatalisis heterogénea de sacarina con TiO ₂ y persulfato (1x10 ⁻³ M) a diferentes pH's (3, 5, 7 y 9).....	68
Tabla 10. Parámetros para los cálculos de energía acumulada en el Concentrador de Canal Parabólico (CCP).....	70
Tabla 11. Porcentajes de oxidación de la sacarina variando el pH en el reactor solar tipo CCP y el simulador solar.....	73
Tabla 12. Comparación de los porcentajes de oxidación de la sacarina variando la mejor concentración de persulfato en el reactor solar tipo CCP y el simulador solar.....	75
Tabla 13. Parámetros y resultados de los diferentes sistemas de reacción.....	76
Tabla A1. Propiedades físicas del dióxido de titanio Degussa P-25.....	83
Tabla A2. Principales propiedades del persulfato de sodio.....	84

Índice de figuras

Figura 1. Comportamiento ondulatorio de la radiación electromagnética.....	4
Figura 2. División del espectro electromagnético, de acuerdo a su nivel de energía y longitud de onda.....	5
Figura 3. Atenuación de la radiación solar en fases a través de la atmosfera.....	7
Figura 4. Irradiancias solares espectrales.....	8
Figura 5. Espectro ultravioleta.....	9
Figura 6. Reactor solar sin concentración.....	11
Figura 7. Concentrador cilindro parabólico de un eje.....	12
Figura 8. Concentrador de lineal de Fresnel.....	12
Figura 9. Fotografía de dos concentradores parabólicos compuesto, CPC.....	13
Figura 10. Concentrador de disco parabólico.....	13
Figura 11. CCP con seguimiento en dos ejes.....	13
Figura 12. Colector de canal parabólico (CCP) de un seguimiento.....	18
Figura 13. Procesos efectuados en la superficie del catalizador durante la fotocatalisis.....	20
Figura 14. Estructuras cristalográficas del TiO ₂ en las fases anatasa y rutilo.....	22

Figura 15. Diagrama de la banda energética de un semiconductor durante la fotoexcitación.....	24
Figura 16. Polarización superficial del catalizador en función del pH.....	26
Figura 17. Variación de la velocidad de reacción respecto a la masa del catalizador.....	28
Figura 18. Hidrólisis de la Sacarina.....	44
Figura 19. Vista aérea de la Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM.....	47
Figura 20. Espectro de absorción típico de sacarina acuosa.....	52
Figura 21. Absorbancia espectral de sacarina respecto a la concentración inicial.....	53
Figura 22. Hidrólisis de la sacarina en función del tiempo.....	55
Figura 23. Termólisis de la sacarina.....	55
Figura 24. Fotólisis de la sacarina en el simulador solar con 70 W/m ²	56
Figura 25. Curva de calibración de sacarina a 269 nm.....	57
Figura 26. Adsorción de la Sacarina.....	58
Figura 27. Oxidación de la Sacarina con TiO ₂ e irradiancia UVA.....	59
Figura 28. Resultados del efecto de persulfato en la oxidación de la Sacarina en función de la energía acumulada (Q).....	60
Figura 29. Resultados de la oxidación fotocatalítica de Sacarina variando el pH en función de la energía acumulada (Q).....	61
Figura 30. Representación de las zonas de predominio de la sacarina y la polarización del TiO ₂ en la escala de pH.....	62
Figura 31. Hidrólisis de la sacarina a diferentes valores de pH y temperaturas.....	63
Figura 32. Rapidez de reacción de la fotocatalisis heterogénea graficada contra la absorbancia de las soluciones de sacarina con TiO ₂ y con TiO ₂ /S ₂ O ₈	65
Figura 33. Rapidez de reacción por fotocatalisis heterogénea graficada contra la absorbancia de las soluciones de sacarina con TiO ₂ y persulfato (1x10 ⁻³ M) a diferentes valores de pH inicial..	65
Figura 34. Constante de reacción k, en la fotocatalisis heterogénea de sacarina con TiO ₂ y con TiO ₂ más el agente oxidante persulfato (1x10 ⁻³ M).....	66
Figura 35. Determinación de las constantes de rapidez de reacción k en la fotocatalisis heterogénea de sacarina con TiO ₂ y persulfato (1x10 ⁻³ M) a diferentes valores de pH inicial.....	68
Figura 36. Resultados del efecto del TiO ₂ en la degradación de sacarina en el CCP en función de la energía acumulada (Q).....	71
Figura 37. Resultados del efecto del pH en la degradación de sacarina en el CCP en función de la energía acumulada (Q).....	72
Figura 38. Porcentaje de variación de la absorbancia en función de la dosis de energía para el estudio del mejor pH inicial en la degradación de sacarina en el CCP.....	73
Figura 39. Resultados de la variación en la concentración de persulfato en la oxidación fotocatalítica de sacarina en el CCP.....	74
Figura 40. Variación de la absorbancia en función de la dosis de energía para el estudio de la mejor concentración de persulfato en la degradación de sacarina en el CCP.....	74
Figura 41. Difractograma de rayos X de TiO ₂ Degussa P-25.....	78
Figura 42. FESEM de TiO ₂ Degussa P25 en 100,000.....	79
Figura 43. FESEM de TiO ₂ Degussa P25 en 50,000 X.....	79
Figura A1. Estructura molecular de la sacarina sódica.....	82
Figura A2. Dióxido de titanio Degussa P-25 utilizado en este trabajo.....	83
Figura A3. Equipo de tratamiento de agua en la Planta Solar.....	85
Figura A4. Espectrofotómetro Shimadzu UV1601 utilizado.....	86
Figura A5. Medidor de pH InoLAB® pH7110.....	87
Figura A6. Simulador solar SUNTEST XLS + ATLAS.....	88
Figura A7. Esquema del sistema de reacción utilizado en el simulador solar.....	88

Figura A8. Reactor solar tipo CCP de trabajo en su posición de inactividad.....	89
Figura A9. Reactor solar tipo CCP de trabajo se muestra enfocado.....	89
Figura A10. Esquema del sistema de reacción utilizado con el CCP.....	90
Figura A11. Esquema que representa la ley de Lambert-Beer.....	94

Abreviaturas

A_{ent}	Área de intercepción o entrada	EPA	Enviromental protection agency
A_{sal}	Área de absorción o salida	EU	European Union
ACS	Acesulfame	FDA	Food and drug administration
ADI	Ingesta diaria admisible	FESEM	Field Emission Scanning Electron Microscopy
ALI	Alitame	H^+	Ion hidrón
ASP	Aspartame	h^+_{BV}	Hueco en la banda de conducción
C_{eq}	Concentración de equilibrio en fase fluida	HAP	Hidrocarburo aromático policíclico
C_g	Concentración geométrica	K	Constante de equilibrio de adsorción
CAS	Chemical abstract service. Identificador numérico único que se designa a cada sustancia.	k	Constante cinética
CCC	Consejo de control de calorías	Ka	Constante de disociación ácida ($pKa = -\log Ka$)
CCP	Colector cilindro parabólico	L-H	Langmuir Hinshelwood
CDC	Centers for disease control and prevention.	m_{opt}	representa la cantidad del catalizador óptima
CFR	Code of federal regulations	NEO	Neotame
COT	Carbono orgánico total	NHDC	Neohesperidina
CPC	Concentrador de parábola compuesta	NOM	Norma Oficial Mexicana
CYC	Ciclamato	O_2	Oxígeno molecular
e-/h+	pares electrón/hueco	OH^-	Ion hidroxilo
e^-_{BC}	Electrón en la banda de valencia	OH^\bullet	Radical libre hidroxilo
E	Energía	pH	Medida de la acidez o alcalinidad del medio en función de la concentración de iones hidronio.
E_G	Energía del band gap	POA	Procesos de oxidación avanzada
ECP	<i>Emerging concern pollutant</i>	PROFECO	Procuraduría Federal del Consumidor
EDS	Energy dispersive X-Ray spectroscopy		

PZC Punto de carga nula o punto de carga cero

q_{eq} Masa adsorbida en el equilibrio por unidad de masa del adsorbente

SAC Sacarina

SCL Sucralosa

SEMARNAT Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales

S_2O_8 Persulfato

Ti Titanio

TiO_2 Dióxido de titanio

USA United States of America

UV Ultravioleta

UVA Ultravioleta A

XRD X-ray Diffraction

Introducción

La sacarina (1,1-dióxido 1,2-benzisotiazol-3(2H)-ona) es un compuesto orgánico que se utiliza como agente edulcorante no nutritivo. Ésta presenta una alta estabilidad química y persistencia medioambiental, con una vida media de siete años. Se mantiene estable en un amplio intervalo de pH y a temperaturas hasta de 150°C. Sólo bajo severas condiciones se produce la hidrólisis de la sacarina en un grado cuantificable. Los únicos productos de hidrólisis reportados son el ácido 2-sulfobenzoico y el ácido 2-sulfamoiibenzoico.

Recientemente se le ha catalogado dentro de los contaminantes de preocupación emergente debida su continua introducción en ambientes acuáticos, asociada a su resistencia en el proceso del tratamiento de aguas residuales convencional. En las aguas residuales de países como Estados Unidos, China, Alemania, Canadá y entre otros se han encontrado concentraciones mayores que 100 ng l⁻¹ de sacarina. Poco se conoce del destino y comportamiento en el ambiente de la sacarina (partición, transporte, degradación y la interacción con otros medios) después de su uso. La principal fuente de contaminación de este edulcorante, se explica por su poca o nula metabolización por los humanos, lo que produce que sea excretada en la orina y heces sin cambios, también es producto de degradación de ciertos herbicidas tipo sulfonilurea. Pese a que no se han encontrado efectos sobre la salud en humanos por la ingesta de sacarina, se ha asociado a la formación de tumores de vejiga en ratas en dosis altas (5% del peso total de la dieta) y en monos en gestación se ha indicado una mayor dificultad para eliminar la sacarina del cuerpo de la cría que del cuerpo de la madre, lo que aumenta un posible riesgo de cáncer de vejiga en la cría.

Entre las nuevas tecnologías de oxidación avanzada, la fotocatalisis heterogénea ha recibido gran interés por el éxito obtenido en la completa mineralización de diversos contaminantes; éste es un proceso basado en la excitación de un catalizador semiconductor cuando es iluminado con fotones cuya energía es suficiente y mayor o igual que la de *band gap* (E_G). Esta excitación genera pares electrón-hueco con los que pueden obtenerse radicales OH° al interactuar con agua. El TiO₂ es el catalizador más usado por su alta actividad, foto-estabilidad y disponibilidad.

El TiO₂ existe en tres formas cristalográficas (anatasa, rutilo y brookita), pero solo anatasa y rutilo son fotocatalíticamente activas ante irradiación UVA. Se puede proveer de esta radiación solar y/o con lámparas. Para la oxidación fotocatalítica solar de contaminantes orgánicos se han probado varias tecnologías de colectores solares, tales como canal parabólico, parábola compuesta y otros.

Justificación

En México las plantas de tratamiento de aguas no han notificado la presencia de edulcorantes; incluso dentro de las normas mexicanas no se halla legislación que considere a los contaminantes emergentes. El estudio e investigación de los edulcorantes como contaminantes de emergencia ambiental comenzó en el 2009; algunos países de primer mundo ya han reportado sus hallazgos en plantas tratadoras de agua (Kokotou *et al.*, 2013; Lange *et al.*, 2012).

La importancia para iniciar investigaciones en México radica en la popularidad de los edulcorantes por las industrias alimenticia y farmacéutica, los consumidores de productos bajos en calorías y a esto se suman dos problemas de salud pública que conducen a millones de mexicanos a reducir su consumo de azúcar: la obesidad y la diabetes. De acuerdo a la PROFECO (2003) más de 50 millones de mexicanos tienen que cuidar sus niveles de glucosa en la sangre y/o de ingesta de calorías.

Hasta ahora en el mercado existe una diversidad de edulcorantes de los que se desconoce su posible impacto en la salud y el medio ambiente. Debido al uso de edulcorantes en los alimentos, estos requieren de cierta resistencia a los cambios ambientales que disminuya su fácil descomposición y eviten los riesgos en su consumo. La sacarina se consume en diversos productos alimenticios, farmacéuticos y cosméticos.

Dentro de los procesos de oxidación avanzada, la fotocatalisis heterogénea ha tenido éxito para la descontaminación de aguas. El uso de esta tecnología integrada a la aplicación de reactores solares es de gran beneficio económico y ambiental, aprovechando un recurso energético, renovable e inagotable como es el sol, evitando los altos costos que implica la activación del catalizador. La fotocatalisis heterogénea se ha probado en diferentes contaminantes emergentes estableciendo para cada uno los parámetros necesarios para lograr una mayor y más eficiente degradación, así como los factores que afectan. Estos sistemas aún están en estudio y no han sido aplicados debido al desconocimiento acerca del mecanismo implicado, la cinética de reacción y la influencia de las variables operacionales en su rendimiento.

Objetivos

Objetivo general

Lograr la remoción de Sacarina en solución acuosa mediante fotocátalisis heterogénea con TiO_2 suspendido, utilizando un simulador solar y escalarlo en un reactor solar tipo CCP.

Objetivos particulares

- i. Analizar el efecto de hidrólisis, termólisis y fotólisis sobre la sacarina acuosa
- ii. Establecer condiciones iniciales de operación que permitan una remoción del contaminante orgánico (pH y concentración de persulfato).
- iii. Evaluar la eficiencia de remoción de la sacarina acuosa en el simulador solar y el reactor tipo CCP.
- iv. Depurar agua tratada contaminada con sacarina a través del proceso de fotocátalisis heterogénea solar en el simulador solar y el reactor solar CCP.
- v. Caracterizar y comprobar la funcionalidad del dióxido de titanio Degussa P25 como fotocatalizador.

Hipótesis

Si la sacarina puede oxidarse en un medio acuoso mediante fotocátalisis heterogénea con el fotocatalizador TiO_2 en suspensión a través de la activación por irradiancia solar, entonces podremos disminuir la concentración de este contaminante en aguas.

Capítulo 1

Marco Teórico

1.1 Energía Solar

1.1.1. Conceptos generales de radiación

La radiación solar es la energía emitida por el Sol en forma de radiación electromagnética. Esta forma de energía se comporta siguiendo el principio de la teoría ondulatoria, que no es más que la energía viajando a lo largo de una trayectoria sinusoidal con la velocidad de la luz, que se define exactamente como 299 792 458 m/s (Tipler/Mosca, 2007).

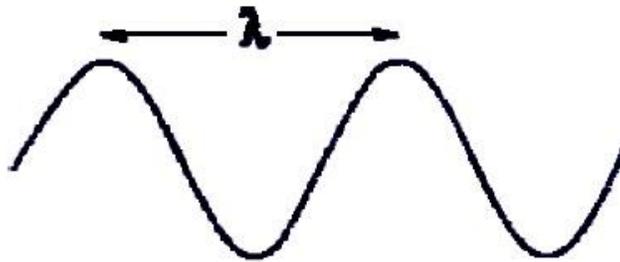


Figura 1. Comportamiento ondulatorio de la radiación electromagnética.

El espectro de la radiación electromagnética se expresa en forma de onda, cuyo comportamiento varía de acuerdo al nivel energético. El espectro electromagnético es la forma en que se divide la energía tomando en cuenta su longitud de onda o nivel energético Figura 2, (Quiñones, 2009).

Como podemos observar en la figura 2, la división espectral abarca longitudes de onda que van desde los nanómetros hasta los metros, de rayos gamma hasta ondas de radio. A continuación se presenta la región y el rango de longitud de onda para la división del espectro electromagnético.

El 99% de la energía solar se encuentra de los 0.20 a los 4.0 μ m; que corresponde a infrarrojo, visible y ultravioleta, mientras el 1% restante está en los extremos donde se localizan

los rayos gama, rayos X, inferiores a los 0.2 μm y microondas, ondas de radio, mayores a los 4.0 μm , como las más importantes (Velázquez, 2007).

Al mencionar la radiación electromagnética no podemos dejar a un lado la presencia de fotones o cuantos. De acuerdo con la teoría cuántica, los fotones son partículas indivisibles que siguen a la trayectoria sinusoidal de las ondas electromagnéticas.

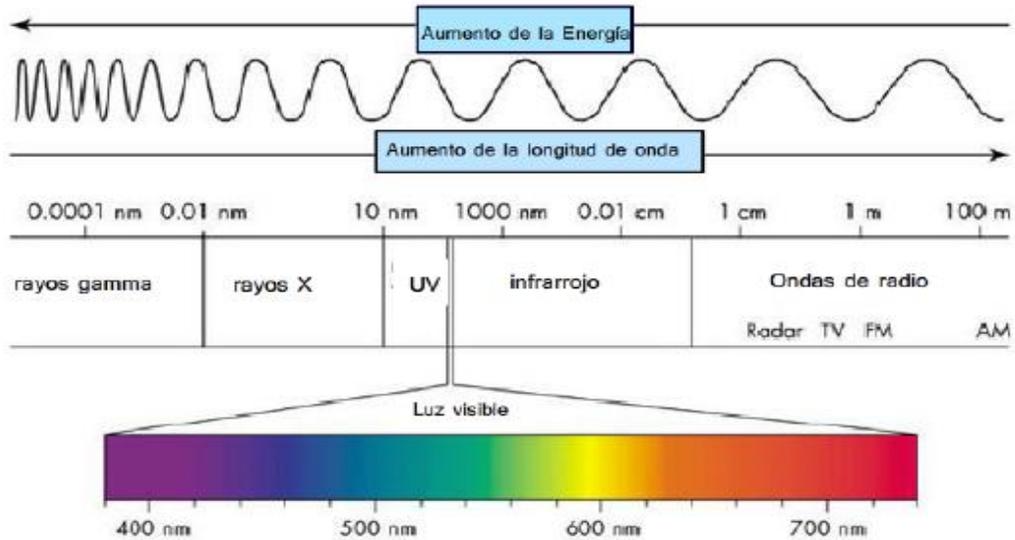


Figura 2. División del espectro electromagnético, de acuerdo a su nivel de energía y longitud de onda (Quiñones, 2009).

La energía de un fotón es inversamente proporcional a la longitud de onda, como se presenta en la Ecuación de Planck:

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{Ec. 1})$$

En donde

$E = \text{Energía (Joule)}$

$v = \text{Frecuencia (Hz)}$

$c = \text{Velocidad de la luz (299 792 458 } m/s)$

$\lambda = \text{Longitud de onda (m)}$

$h = \text{Es la constante de planck; } 6.6260 \times 10^{-34} \text{ J.s} = 6.6260 \times 10^{-27} \text{ erg.s}$

1.1.2 Radiación solar

La radiación o energía solar proviene de la fuente renovable e inagotable que es el Sol. Es en él, donde la temperatura (6×10^6 °C; $\times 10^6$ °F) y la presión (340×10^9 veces a presión del aire en la Tierra al nivel del mar) son tan intensas, que se llevan a cabo las reacciones nucleares de fusión (Echeverría, 2011). Estas reacciones producen que cuatro núcleos de hidrógeno se combinen y formen una partícula alfa o núcleo de helio. La partícula alfa tiene cerca de 0.7% menos masa que los cuatro protones. La diferencia en la masa es expulsada como energía y es llevada a la superficie del Sol, a través de un proceso conocido como convección, donde se liberan luz y calor. La energía generada en el centro del sol tarda un millón de años para alcanzar la superficie solar. Cada segundo 700 millones de toneladas de hidrógeno se transforman en cenizas de helio, en el proceso, el sol cada vez se vuelve más ligero (Checa, 2011; Fernández, 2011). La generación de energía proviene, por tanto, de la pérdida de masa del sol, que se convierte en energía de acuerdo con la ecuación de Einstein (Echeverría, 2011; Fernández, 2011):

$$E = mc^2 \quad (\text{Ec. 2})$$

$E = \text{Energía (Joule)}$

$m = \text{masa (kg)}$

$c = \text{Velocidad de la luz (299 792 458 m/s)}$

El Sol que es una estrella que se encuentra en el centro del Sistema Solar, ejerce una fuerte atracción gravitatoria sobre los planetas y los hace girar a su alrededor; nuestro planeta gira alrededor del Sol en una órbita elíptica. El semieje menor de la órbita es de $1,4966 \times 10^8$ km siendo el semieje mayor de $1,4958 \times 10^8$ km con una excentricidad $e = 0.0167$.

Parámetros característicos del Sol:

- Distancia media a la Tierra: $1,496 \times 10^8$ km
- Diámetro del Sol: $1,392 \times 10^6$ km, 109 veces la Tierra

- Ángulo medio subtendido desde la Tierra: 0.53°
- Temperatura media de la superficie: 5,800 K

El flujo de energía solar recibido por segundo en una superficie de área unitaria con su normal dirigida al Sol a una distancia media de la Tierra-Sol situada fuera de la atmósfera es prácticamente constante a lo largo del año. Esta cantidad se llama constante solar con un valor medio de $1,366 \text{ [W/m}^2\text{]}$. De toda la energía radiante emitida por el Sol en un año $E = 3.15 \times 10^{34} \text{ J} = 8.75 \times 10^{27} \text{ kWh}$, tan sólo se reciben en la Tierra unos $1.5 \times 10^{18} \text{ kWh}$. La radiación emitida por el Sol comprende un espectro muy amplio de energía que va desde la radiación ultra-violeta hasta el infrarrojo, principalmente en el rango de 290 nm a 2,300 nm (Fernández, 2011).

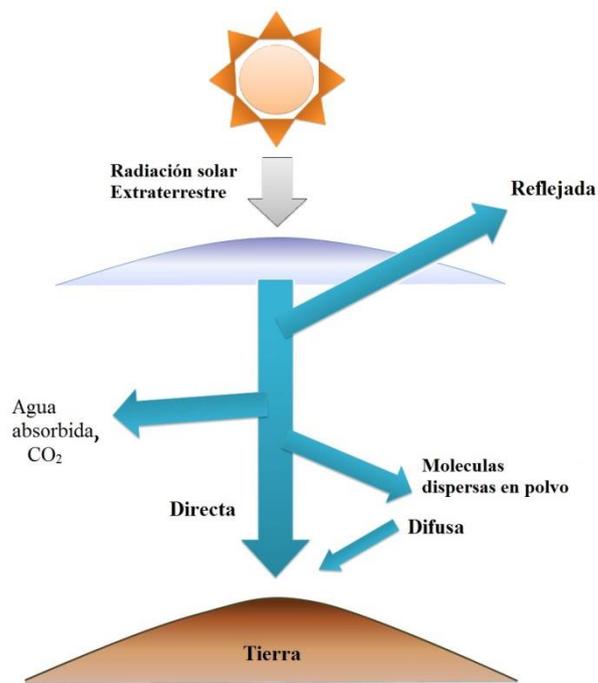


Figura 3. Atenuación de la radiación solar en fases a través de la atmósfera (Goswami *et al.*, 1999).

La radiación solar global recibida en la superficie terrestre se puede dividir en la suma de tres componentes: la fracción directa, la difusa y la reflejada por el suelo y el entorno (principalmente difusa). La radiación directa es la que no sufre interacciones al atravesar la masa atmosférica. La radiación difusa es la que llega al nivel del suelo con una dirección distinta a la inicial debido a los procesos de absorción y dispersión de luz que tienen lugar a su paso por la atmósfera (Fernández, 2011).

La radiación en el exterior de la atmósfera terrestre es de una longitud de onda comprendida entre 0.2 y 50 μm , ese intervalo se reduce a 0.3-3 μm cuando la radiación alcanza la superficie terrestre, debido a la absorción de aquella por parte de diferentes componentes atmosféricos (ozono, oxígeno, dióxido de carbono, aerosoles, vapor de agua, nubes) con los que interacciona (Fernández *et al.*, 2004; Malato *et al.*, 2007), tal como se presenta en la Figura 4.

Del total de radiación solar que incide en el exterior de la atmósfera terrestre, la densidad superficial de energía radiante se distribuye en aproximadamente 7.8% de ultravioleta, un 47.3% es visible y un 44.9% es infrarroja (Blanco, 2003; Fernández *et al.*, 2004).

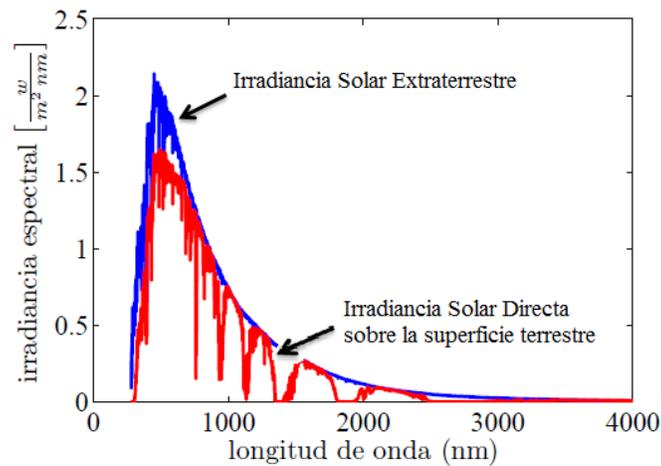


Figura 4. Irradiancias solares espectrales (Férnandez, 2011).

1.1.3 Radiación ultravioleta

La radiación ultravioleta ocupa una pequeña porción del espectro electromagnético. Ésta comprende entre los 400nm y los 100nm, longitudes de onda menores que la radiación visible y mayores que los rayos X. La longitud de onda dentro de la radiación electromagnética por lo regular está expresada en nanómetros (nm), micrómetros (μm) o en Angstroms (Å).

Desde un punto de vista fotobiológico, la radiación UV puede dividirse en tres diferentes intervalos espectrales tipo A, tipo B tipo A, tipo B y tipo C (Blanco, 2003; Quiñones, 2009), a continuación se describe cada categoría:

Ultravioleta tipo A o Ultravioleta cercano: Rango de 400-315 nm. La radiación de esta longitud de onda tiene la característica de tener como frontera la luz visible y llegar hasta la superficie de la tierra.

Ultravioleta tipo B o Ultravioleta medio: Rango de 315-280 nm. Ésta se encuentra en el límite de la onda corta que incide en la superficie terrestre y la porción de mayor absorción de oxígeno molecular. La mayoría de esta radiación solar es absorbida por el ozono (O_3) estratosférico.

Ultravioleta tipo C o Ultravioleta lejano: Rango de 280-100 nm. Ésta se extiende a partir de la zona de mayor absorción de oxígeno molecular hasta el límite de transmisión de longitudes de onda del fluoruro de litio.

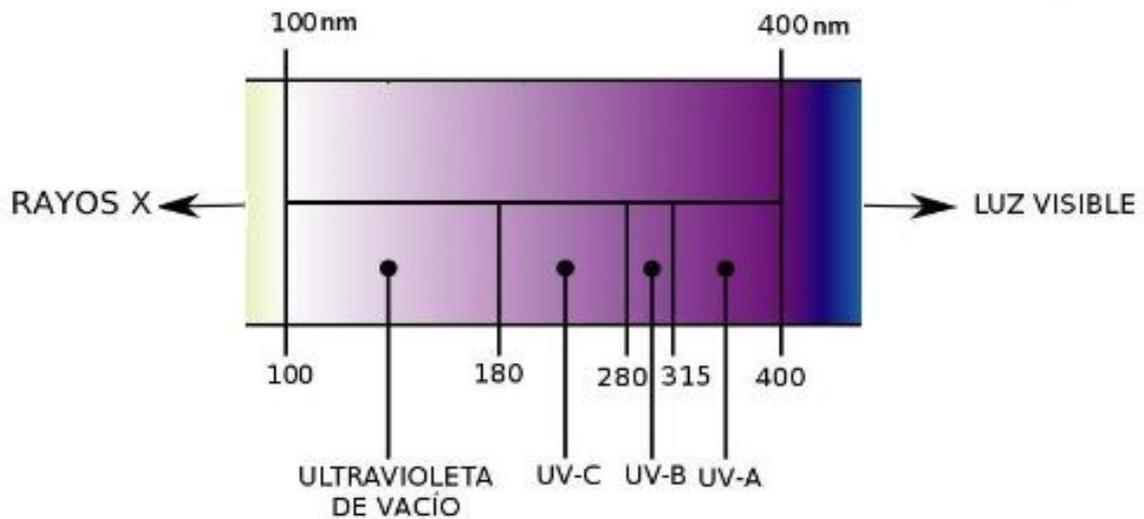


Figura 5. Espectro ultravioleta (Jiménez, 2014).

Debido a la absorción que efectúa la capa de ozono estratosférico, conjuntamente con otros elementos como el O, N, O_2 y N_2 , cuando la radiación solar alcanza la estratosfera, absorbe prácticamente toda la radiación por debajo de los 200 nm. Posteriormente la atmósfera absorbe fuertemente radiación entre 200 y 300 nm y mucho más débilmente entre 300 y 335 nm. Debido a

ello, la radiación UV que existe sobre la superficie terrestre es fundamentalmente de tipo A con una componente muy pequeña del tipo B y casi nada del C (Blanco, 2003).

El nivel de radiación UV en cierto lugar depende de factores como:

- Posición relativa del Sol en el cielo
- Altitud
- Nubosidad
- Concentración de ozono troposférico
- Contaminación atmosférica

Los mayores niveles de radiación ultravioleta se presentan cuando el Sol alcanza su elevación máxima, esto es, cuando los rayos están en una posición normal a la superficie expuesta. En zonas diferentes a los trópicos, la máxima radiación ultravioleta se presentará en el verano al medio día. Es importante tener en cuenta que:

- Cerca del 90% de la radiación UV-B es absorbida en la atmósfera.
- Cerca del 60% de la radiación UV es recibida entre las 10 am y 2 pm del día.
- La sombra puede reducir cerca del 50% de la radiación UV.

1.1.4 Tecnología de los colectores solares.

La investigación de los sistemas de concentración de luz solar ha dado lugar a una amplia variedad de colectores que, dependiendo de la finalidad para la que se diseñen, pueden ser muy sencillos o alcanzar un alto grado de sofisticación (Fernández *et. al*, 2004).

Los diferentes sistemas de aprovechamiento de la radiación solar, o colectores solares, normalmente se han clasificado de acuerdo con el grado de concentración alcanzado con ellos. La relación de concentración geométrica (C_g) puede ser definida como la relación entre el área de interceptación o entrada (A_{ent}) y el área de absorción o salida (área del componente que recibe la radiación solar concentrada, ya sea que esté completamente iluminada o no) (A_{sal}) de un colector. Puede ser definida como (Echeverría, 2011):

$$C_g = \frac{A_{ent}}{A_{sal}} = \frac{\text{Área de apertura o de entrada}}{\text{Área de absorción o de salida}} \quad (\text{Ec. 3})$$

Esta relación de concentración geométrica influye directamente en la temperatura de trabajo del sistema; mientras mayor sea C_g de un colector, mayor es la temperatura alcanzable, y, de acuerdo con este criterio, los colectores se clasifican por la temperatura que pueden alcanzarse en ellos en tres tipos (Malato *et al.*, 2007):

- *Sin concentración ($C_g=1$) o baja temperatura*, típicamente alcanzan hasta 150°C, son estáticos y no realizan seguimiento de la trayectoria solar. Entre ellos cabe destacar los de placa plana, que suelen estar montados sobre una plataforma inclinada y orientados hacia el Ecuador, aunque también se tienen sistemas como los de tubos al vacío.

Un colector que no concentra imagen tiene usualmente un área de absorción (también llamada área de la imagen o área de zona focal) cercana al área de intercepción. Tienen la gran virtud de lograr la concentración de energía solar sin el uso de un sistema de seguimiento, disminuyendo el costo fijo del sistema de concentración de energía solar.



Figura 6. Reactor solar sin concentración (Malato *et al.*, 2007).

- *Concentración media o media temperatura*, permiten alcanzar temperaturas desde 150 hasta 400°C; llevan un sistema de seguimiento solar, en uno o dos ejes, con el que es posible concentrar la radiación incidente entre 5 y 50 veces. En esta categoría se hallan dos colectores muy conocidos, los cilindros parabólicos y los holográficos. Los primeros recogen la radiación en un tubo situado en el foco de una parábola situado en la sección transversal de los espejos

concentradores. Los colectores holográficos, también llamados colectores de espejos de Fresnel, utilizan un sistema de lentes que desvía los rayos solares para concentrarlos en un foco lineal.

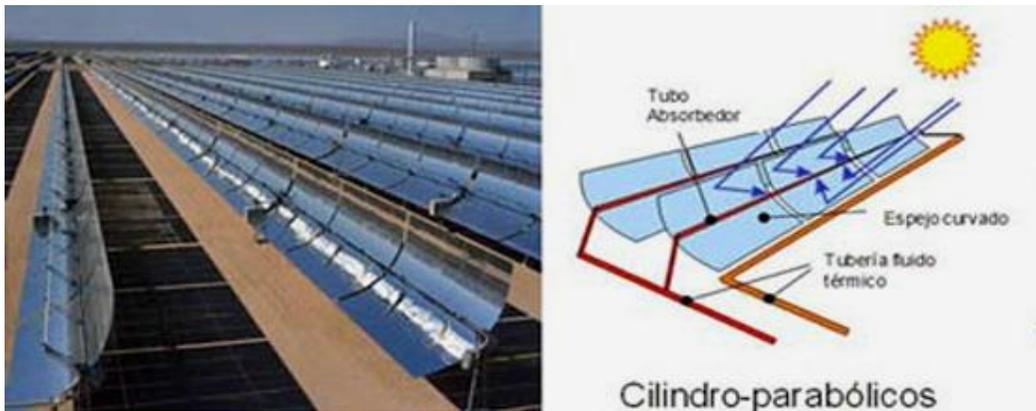


Figura 7. Concentrador cilindro parabólico de un eje (Ecovive, 2009)

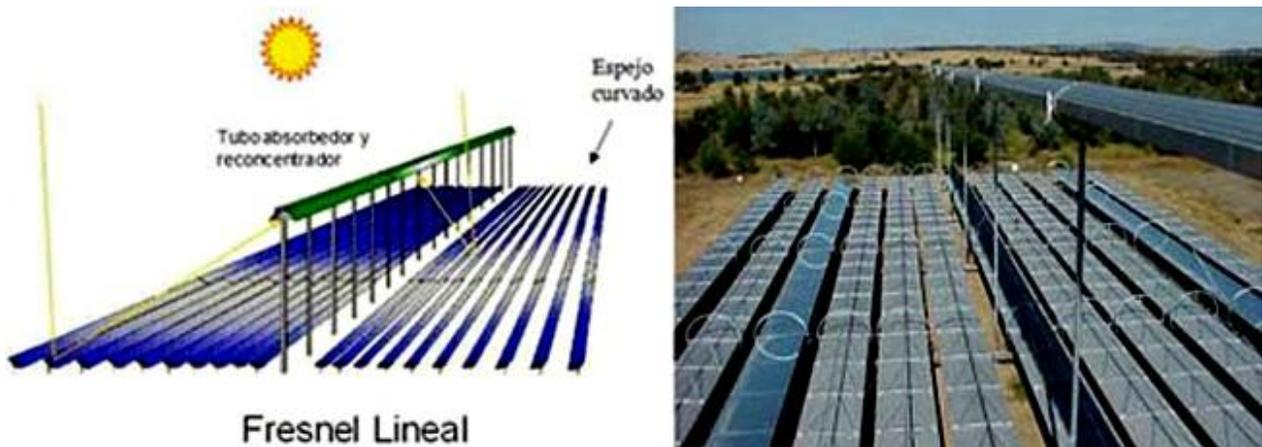


Figura 8. Concentrador de línea de Fresnel (Ecovive, 2009).

Existe otro tipo de colectores de media concentración, los concentradores parabólicos compuestos (CPC), que son fijos y, para absorbedores tubulares, presentan una sección de superficie reflectante que es la composición doble de una parábola y la involuta del absorbedor. Como su principal ventaja se tiene que su diseño óptico es tal que idealmente representan la mayor relación de concentración posible para un receptor y un ángulo de aceptación determinados.



Figura 9. Fotografía de dos concentradores parabólicos compuesto, CPC (Blanco *et al.*, 2000).

- *Alta concentración ($C_g > 1$) o temperatura*, por encima de 400°C. Emplean paraboloides de seguimiento solar de alta calidad óptica y consiguen concentrar la radiación captada entre 100 y 1000 veces sobre un foco puntual. En este grupo se encuentran los de disco parabólico, los hornos solares y el sistema de heliostatos con torre central.

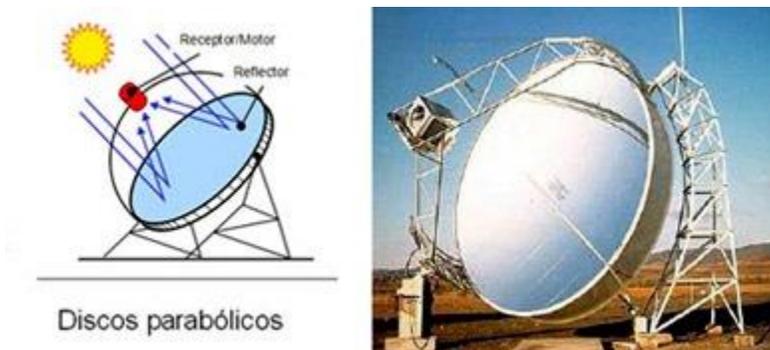


Figura 10. Concentrador de disco parabólico (Ecovive, 2009).

Un concentrador de radiación usualmente tiene una superficie reflectante cóncava y focaliza la radiación incidente en un área pequeña, incrementando el flux radiactivo (irradiancia por unidad de área, expresada por ejemplo en W/m^2). Se dirigen directamente al sol durante toda la trayectoria diaria. Por lo tanto, en la mayoría de las aplicaciones usan un sistema de seguimiento del disco solar. En función al movimiento de rotación del colector se pueden clasificar en estacionario, seguimiento en un eje y seguimiento en dos ejes (Echeverría, 2011).

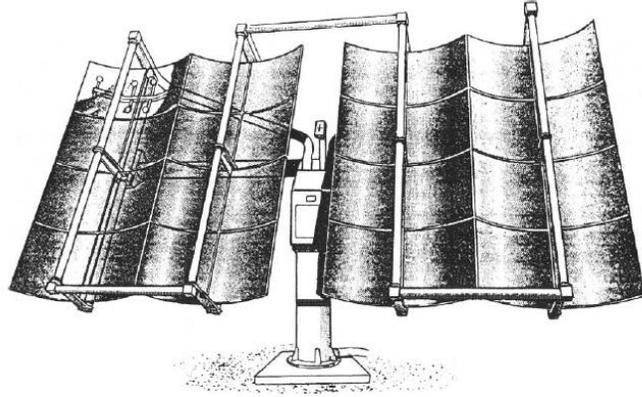


Figura 11. CCP con seguimiento en dos ejes (Malato *et al.*, 2002).

1.1.4.1 Reactores solares para aplicaciones fotocatalíticas

Los equipos necesarios para la aplicación de fotocátalisis en la descontaminación de aguas, tienen mucho en común con los usados para aplicaciones térmicas; se ha encontrado similitud con los materiales específicos de algunos colectores solares (Blanco/Malato, 2003).

Las primeras plantas piloto con reactores para descontaminación solar fueron desarrolladas al final de la década de los años 80s por los Laboratorios Nacionales Sandia en USA. donde reactores tipo CCP para aplicaciones térmicas fueron modificados reemplazando el tubo receptor por un tubo Pyrex a lo largo del cual fluía el agua contaminada (Malato *et al.*, 2007).

Para el diseño de un fotorreactor hay que tener en cuenta una serie de parámetros relacionados con el reactor y la superficie reflectante (Fernández *et al.*, 2004; Malato *et al.*, 2007):

“Reactor”:

- Materiales que permitan la exposición del fluido en su interior a la radiación UV, tales como cuarzo, vidrio de sílice o vidrio borosilicato.
- Tuberías y conectores resistentes a los contaminantes originales, a los subproductos y a los intermediarios en la reacción.
- Materiales resistentes a la degradación por la intemperie o intemperismo
- Materiales con resistencia y estabilidad química y ante cambios en el pH
- Resistencia de los materiales a temperaturas altas.

“Superficie reflectante”

- Materiales reflectantes: alta reflectividad (radiación reflejada/radiación incidente) en la zona del espectro solar UV. El aluminio y algunas de sus aleaciones son adecuados.
- Resistencia del material reflectante a la radiación solar y a la intemperie. Algunas veces se protege a los espejos con una muy delgada película plástica o de materiales inorgánicos para lograrlo.

Una de las cuestiones más importantes en el diseño de reactores es la decisión entre sistemas de colectores con o sin concentración (Blanco, 2003; Fernández *et al.*, 2004; Malato *et al.*, 2007).

Sistemas sin concentración:

Ventajas

- Pueden aprovechar tanto la radiación solar directa como la difusa, lo que motiva que su rendimiento pueda ser apreciablemente más alto.
- Son sistemas más simples, con menores costes de inversión y menores necesidades de mantenimiento.
- Poseen un mayor potencial para reducir costes de fabricación.
- No hay calentamiento del agua.
- Poseen una alta eficiencia tanto óptica, debido a que no hay dispositivos reflectantes y la transmisión de luz es directa, como cuántica, ya que se tiene una menor recombinación e-/h+ debido a que la densidad fotónica es menor que en un sistema con concentración.

Desventajas

- En algunas tecnologías, como los reactores de superficies planas, se trabaja en flujo laminar, lo que puede originar problemas por baja transferencia de masa.
- Puede haber vaporización de productos si el fluido en tratamiento no está confinado en su interior.

Sistemas de concentración:

Ventajas

- Poseen un área de reactor notablemente menor, lo que significa un circuito más corto en el que confinar, controlar y manejar el fluido del proceso es más sencillo.
- Si son de geometría cilíndrica-tubular, existen de manera comercial y amplía los conectores hidráulicos y formas de acoplamiento entre los componentes.
- Permiten de una forma más práctica la utilización de catalizador soportado y en suspensión.
- Pueden fácilmente trabajar en régimen turbulento, con lo que se favorece la transferencia de masa y se evitan problemas por posible sedimentación del catalizador en los sistemas fotocatalíticos heterogéneos (cuando se utiliza TiO_2 en suspensión).

Desventajas

- Solo pueden concentrar la radiación solar directa, de forma que en días con baja o nula irradiancia directa su desempeño es pobre, comparable con el de un sistema sin concentración y sin reflejantes.
- Normalmente poseen un alto costo inicial y de operación debido al seguimiento.
- Tienen una baja eficiencia tanto óptica como cuántica
- Puede haber problemas por sobrecalentamiento del agua

1.1.4.2. Colectores cilindro-parabólicos (CCPs)

Anteriormente se ha mencionado que los primeros reactores tipo CCP para descontaminación solar fueron desarrollados en los Laboratorios Nacionales Sandia (USA, 1989) y los segundos en la Plataforma Solar de Almería (España, 1990). Este tipo de tecnología es la más avanzada dentro de las tecnologías solares, debido a la gran experimentación que se ha realizado con ellos y a la existencia de un número significativo de empresas que construyen y venden estos colectores (Malato *et al.*, 2007).

Originalmente, los fotorreactores solares para descontaminación de aguas fueron diseñados para su uso en focos lineales de concentradores cilindro parabólicos, con fundamento en los sistemas termosolares de este mismo tipo.

Descripción y funcionamiento

Los colectores cilindro parabólicos tienen una superficie reflectante en forma parabólica que concentra toda la radiación sobre un receptor tubular situado en el foco de la parábola que atraviesa su plano. Cuando la parábola es orientada hacia el sol, los rayos paralelos incidentes a la normal del colector son reflejados hacia el foco lineal.

Los CCP pueden ser de seguimiento en un eje, bien acimutal (movimiento este-oeste alrededor de un eje situado norte-sur) o de altura (movimiento norte-sur alrededor de un eje orientado (este-oeste), o de seguimiento de dos ejes (acimutal + altura). Los componentes básicos de un CCP para aplicaciones fotocatalíticas son: el concentrador reflectante, el tubo absorbedor (fotorreactor), el sistema de seguimiento y la estructura soporte (Malato *et al.*, 2007).

Un CCP de seguimiento en dos ejes consiste en una torre de plataforma como apoyo para varios colectores cilindro-parabólicos con un foco absorbedor. La plataforma tiene dos motores que controlan el seguimiento del sistema en dos ejes (acimutal y elevación). La apertura del plano para este tipo de colectores es siempre perpendicular a los rayos del sol, de manera que estos son reflejados en el foco de la parábola sobre el tubo del reactor por el cual circula el agua contaminada para ser tratada fotocatalíticamente.

El CCP de seguimiento en un eje actúa con solo un motor y un eje para el seguimiento solar del sistema; el tubo del reactor (foco lineal de la parábola) es posicionado en el mismo plano que contiene el vector normal en la apertura plana del colector. El ángulo formado por estos dos vectores es llamado ángulo de incidencia de la radiación solar.

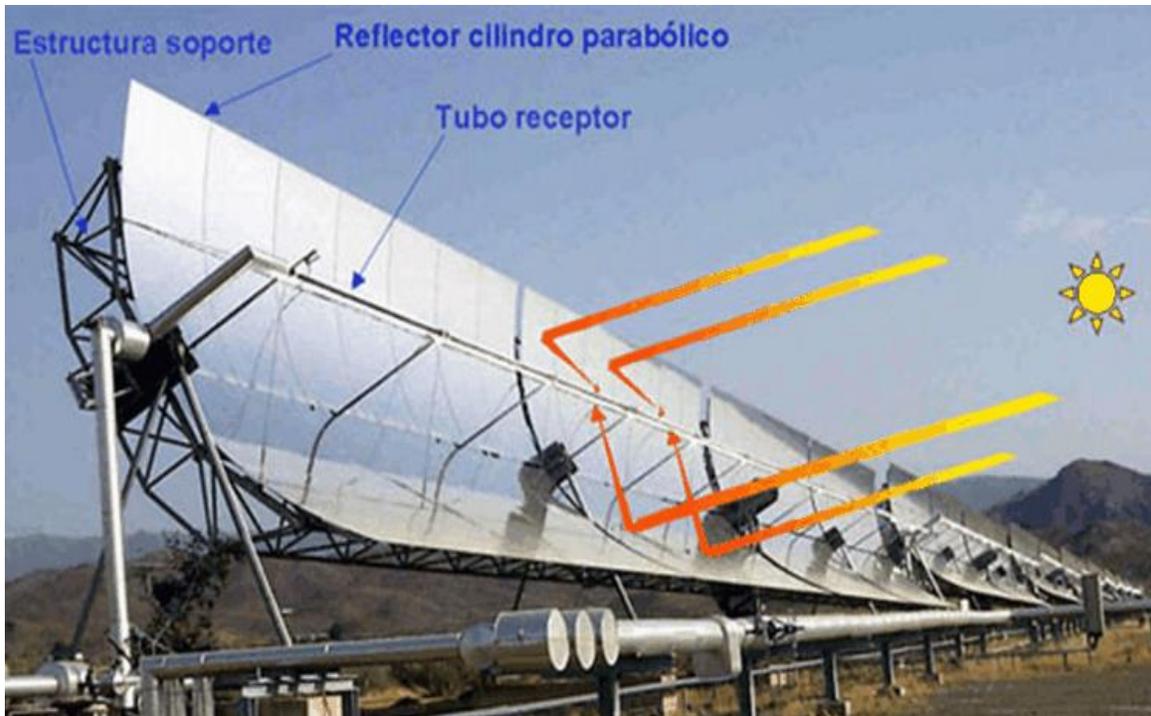


Figura 12. Colector de canal parabólico (CCP) de un seguimiento (Echeverría, 2011).

Después de que toda pérdida óptica ha sido considerada, el efecto de la relación de concentración para un CCP es usualmente entre 5 y 20. Típicamente el total de la eficiencia óptica en un CCP se encuentra en el rango de 50 a 75 por ciento (Blanco/Malato, 2003), con el siguiente desglose:

- Sistemas de seguimiento: 90%-95%
- Reflector/Concentrador (reflectividad): 80%-90%
- Absorbedor/Reactor (transmitancia): 80%-90%
- Error del colector mecánico: 90%-95%

Los colectores cilindro-parabólicos hacen eficiente el uso de la radiación solar directa y, como una posible ventaja adicional, la energía térmica recaudada por el agua debida a las radiaciones visible e infrarroja concentradas puede ser de uso para otras aplicaciones. El tamaño y altura del reactor son pequeños, recibiendo una larga cantidad de energía por unidad de volumen, así el manejo y control del tratamiento del líquido puede ser simple y barato, y el riesgo de fugas, que muchas veces puede ser peligroso, es bajo. En general, este tipo de sistemas puede también ser trasladado

a un reactor capaz de soportar altas presiones y es potencialmente capaz de emplear el catalizador soportado (Blanco/Malato, 2003).

1.2. Principios de oxidación por fotocatalisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es una disciplina que incluye una gran variedad de reacciones: oxidaciones suaves o totales, deshidrogenación, transferencia de hidrógeno, intercambio isotópico de oxígeno e hidrógeno, depósito de metales, descontaminación de agua, remoción de contaminantes gaseosos, acción bactericida, etc. Cuando es usada para descontaminación o desinfección, se le puede considerar como uno de los nuevos Procesos de Oxidación Avanzada (POA) para los tratamientos de purificación de aire y agua (Herrmann, 2005).

El término fotocatalisis implica la combinación de fotoquímica con catálisis. Ambos, radiación y catalizador, son necesarios para efectuar o acelerar una reacción química. Así, la fotocatalisis es definida como la aceleración de una reacción química mediante la presencia de un fotocatalizador (Malato *et al.*, 2007).

La catálisis heterogénea se produce en más de una fase. El tipo de reacción más común tiene una rapidez que depende del área de la superficie expuesta a la mezcla de reacción. Esta superficie puede ser la pared interna del recipiente de reacción o la de un catalizador sólido (Vargas, 2005).

De igual forma que la catálisis heterogénea clásica, el proceso fotocatalítico global puede dividirse en cinco pasos independientes:

1. Transferencia del reactivo de la fase fluida a la superficie del catalizador.
2. Adsorción de al menos uno de los reactivos.
3. Reacción en la fase adsorbida bajo irradiación.
4. Desorción de los productos.
5. Transferencia de los productos a la fase fluida.

La reacción fotocatalítica ocurre en la fase adsorbida (paso 3). La única diferencia que tiene con respecto a la catálisis convencional es el modo de activación del catalizador: en este caso, la activación (normalmente térmica) es sustituida por una activación fotónica (Blanco, 2003; Herrmann, 2005).

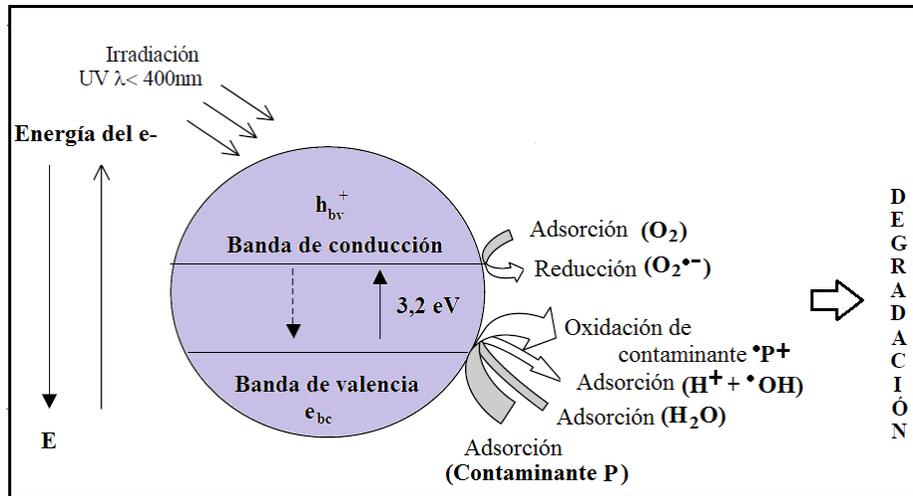


Figura 13. Procesos efectuados en la superficie del catalizador durante la fotocatalisis (Herrmann, 2005).

1.2.1 Fotocatalizador: Definición y selección

Los catalizadores son sustancias que modifican la velocidad de las reacciones químicas sin sufrir ellas una alteración química permanente. Los catalizadores no actúan sólo por presencia, sino que toman parte activa en las reacciones formando con los reactivos ciertos compuestos intermedios que después se descomponen y regeneran el catalizador (Malato *et al.*, 2007).

Los procesos heterogéneos emplean como catalizador semiconductores (sólidos en suspensión acuosa o gaseosa) de tipo calcogenuro (óxidos y sulfuros) (Vargas, 2005; Herrmann, 2005).

Un semiconductor es un sólido cristalino en el que los átomos que lo forman se encuentran unidos por enlaces covalentes a otros átomos vecinos formando una red periódica tridimensional. De acuerdo con la teoría de bandas, un semiconductor es una sustancia cristalina con estructura de estados energéticos distribuidos en forma de bandas, de manera que existe una banda de valencia y otra de conducción. Ambas bandas están separadas energéticamente por una región de estados prohibidos para los electrones, denominada *band gap*, banda prohibida o ancho de banda óptico.

Tabla 1. Energía de *band gap* de algunos semiconductores (Blanco, 2003).

Compuesto	Energía de salto de banda (eV)	Longitud de onda correspondiente a la energía de salto de banda (nm)
BaTiO₃	3.3	375
CdO	2.1	590
CdS	2.5	497
CdSe	1.7	730
Fe₂O₃	2.2	565
GaAs	1.4	887
GaP	2.3	540
SnO₂	3.9	318
SrTiO₃	3.4	365
TiO₂	3.2	390
WO₃	2.8	443
ZnO	3.2	390
ZnS	3.7	336

Para la selección de un fotocatalizador ideal para una reacción específica debe cubrir los siguientes puntos (Martínez, 2013; Malato 2007):

- Debe ser un material semiconductor, que genere pares electrón-hueco.
- Su energía de banda prohibida debe caer dentro del intervalo de luz visible a UV, necesariamente igual o menor que 3.2 eV para poder aprovechar la luz solar como fuente de energía.
- Genere una cantidad suficiente de pares electrón/hueco.
- Resistente mecánicamente a la compresión, abrasión y a la fotocorrosión
- Estable químicamente. El catalizador permanece inalterado durante el proceso.
- De fácil regeneración
- Baja toxicidad.
- Los productos formados son altamente específicos.
- La energía de los fotones no es almacenada en los productos finales, siendo una reacción exotérmica y sólo cinéticamente modificada.
- Elevada área activa.
- De fácil regeneración
- Fácil de conseguir y de bajo costo.

1.2.2 Dióxido de titanio como fotocatalizador

El titanio es el noveno elemento más abundante de la corteza terrestre. En su forma más estable como óxido, puede encontrarse como tres formas cristalinas diferentes que son brookita, rutilo y anatasa. Desde el punto de vista fotocatalítico, únicamente son útiles las dos últimas, presentando actividad fotocatalítica importante la fase anatasa combinada con una pequeña fracción de rutilo (Fernández *et al.*, 2004).

El dióxido de titanio es un óxido metálico semiconductor con propiedades fotocatalíticas cuando se encuentra en presencia de luz ultravioleta ($\lambda \leq 400 \text{ nm}$). Éste es un fotocatalizador que puede dispersarse como suspensión coloidal o en forma de película (depositado en un material típicamente inerte) y su costo es accesible (Fernández *et al.*, 2004).

Tanto el rutilo como la anatasa presentan los grupos octaédricos de átomos de oxígeno en torno a un átomo de titanio, la forma en la que estos grupos se disponen es lo que diferencia a ambas formas cristalinas. La estructura cristalográfica tanto de la anatasa como del rutilo (Fig. 14) presentan coordinación 6:3, donde cada átomo de Ti está rodeado por seis átomos de oxígeno y cada uno de estos átomos se tiene rodeado de tres de Ti. La estructura de anatasa es diferente a la del rutilo; ambos (rutilo y anatasa) son dos polimorfismos del TiO_2 tetragonal (Fernández *et al.*, 2004).

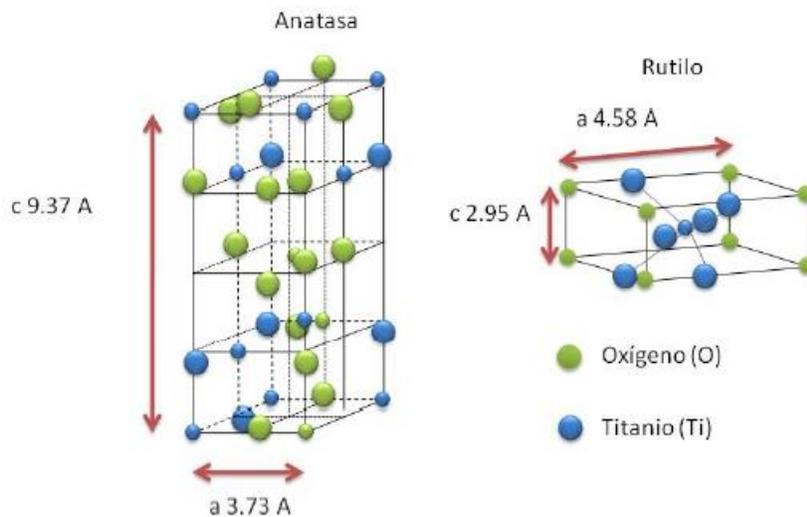
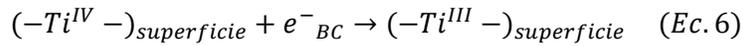
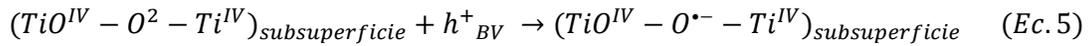
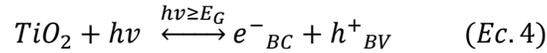


Figura 14. Estructuras cristalográficas del TiO_2 en las fases anatasa y rutilo (Ángeles de la Cruz, 2012).

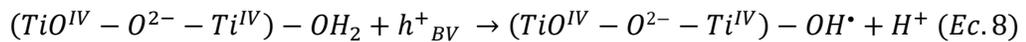
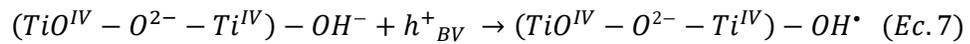
El dióxido de titanio como semiconductor presenta una energía de salto de banda entre la banda de valencia y la de conducción de 3.2 eV, con lo cual, la foto-excitación del semiconductor y la subsiguiente separación de un par electrón-hueco en dicho material se producirá cuando los fotones incidentes sobre la superficie del mismo tengan una energía superior a los 3.2 eV, lo que significa que toda la radiación UV de longitud de onda igual o inferior a 387 nm tendrá energía suficiente para excitar el catalizador (Fernández *et al.*, 2004).

1.2.3 Fotocatálisis heterogénea mediante TiO₂

El proceso de fotocatálisis inicia en la excitación de los electrones de valencia de un semiconductor por fotones cuya energía es igual o superior a la de la energía del *band gap* E_G (hν = E_G) (Figura 15). La primera consecuencia tras la absorción de radiación UV cercano por dicho semiconductor, es la generación de pares electrón/hueco (e⁻ y h⁺), que se disocian en fotoelectrones libres en la banda de conducción y en foto-huecos en la banda de valencia (Ec.4). Ambos migran rápidamente hacia la superficie, donde el h⁺ es atrapado por trampas de energía subsuperficial (Ti^{IV}-O²⁻-Ti^{IV}) (Ec.5) y el e⁻ por trampas superficiales (-Ti^{IV}-) (Ec.6) (Blanco, 2003; Herrmann, 2005; Malato *et al.*, 2007; Martínez, 2013).

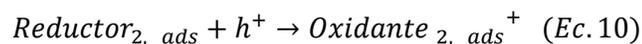
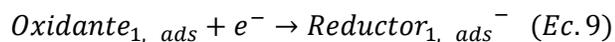


Si el disolvente es óxido-reductor activo (agua) también actúa como donante y aceptor de electrones, de manera que para una superficie de TiO₂ hidratada e hidroxilada, los huecos atrapados generan radicales OH[•] enlazados a la superficie (Ec. 7 y Ec. 8) (Blanco, 2003).

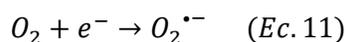


Los electrones excitados son transferidos a especies reducibles (Oxidante₁), al mismo tiempo que el catalizador acepta electrones provenientes de especies oxidables (Reductor₂) que ocupan los huecos. Los pares generados pueden recombinarse (Ec.4); para impedirlo se requiere

que Red₂ y Ox₁ estén previamente adsorbidos en la superficie, antes de la excitación del catalizador por la radiación.



En fase acuosa y en presencia de oxígeno el agua actúa como elemento reductor (donador de electrones) y las reacciones (Ec. 9) y (Ec. 10) se transforman, respectivamente, en las reacciones (Ec. 11) y (Ec. 12). Los huecos así producidos generan radicales OH• que son especies altamente oxidantes y, por otro lado, los electrones fotoexcitados podrían formar el radical superóxido O₂•⁻ (especie reductora) en presencia de oxígeno (Ec. 11).



Cada ion formado subsiguientemente reacciona para formar los intermediarios y productos finales. Como una consecuencia de las reacciones 3, 9 y 10 la excitación del catalizador aparece como el paso inicial de la activación del sistema catalítico en conjunto.

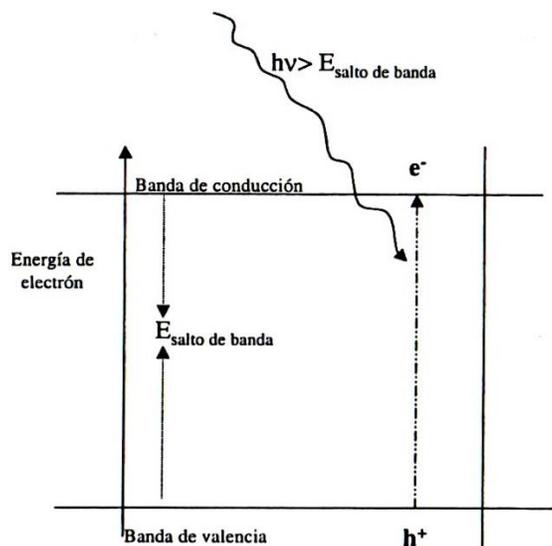


Figura 15. Banda energética de un semiconductor durante la fotoexcitación (Malato *et. al*, 2007).

Cuando un semiconductor está en contacto con un electrolito conteniendo un par redox, la transferencia de carga ocurre a través de la interfase sólido/líquido como consecuencia de la diferencia de potencial entre las dos fases. Se forma un campo eléctrico en la superficie del semiconductor y las bandas se curvan con la forma del campo eléctrico desde el interior del semiconductor hacia la superficie. La energía del fotón debe adecuarse a las propiedades de absorción del catalizador (no de los reactivos) para que se efectúe exclusivamente la fotocatalisis heterogénea, en la que la activación del proceso pasa por la excitación del sólido pero no por la de los reactivos y, consecuentemente, no hay proceso fotoquímico en la fase adsorbida. Sin embargo, en muchos casos se tiene que hay acción sinérgica entre la activación del TiO_2 (pares hueco-electrón), las reacciones químicas impulsadas directamente en el contaminante por la radiación, y la acción de radicales adicionales al OH^* , ya sea de origen fotónico o generados a partir de oxidantes afectados por los foto-electrones del catalizador, sobre los contaminantes (Morales-Mejía, 2014).

1.2.4 Parámetros fundamentales en fotocatalisis mediante TiO_2

Fotólisis

Algunos contaminantes pueden disociarse con la presencia de luz UV sin estar en contacto con un fotocatalizador. Para esto, al proporcionar energía radiante a los compuestos químicos contaminantes en forma de radiación, estos deben absorberla con un razonable rendimiento cuántico de fotodisociación. Algunos contaminantes orgánicos absorben la luz sobre un amplio rango de longitud de onda, éstos generalmente son más resistentes a longitudes de onda inferiores. Sin embargo, tal foto-degradación natural es por lo general muy lenta, considerándose que la velocidad de las reacciones fotolíticas varían de una a otra sustancia (Blanco/Malato, 2003).

Termólisis

La termólisis es la reacción en la que un compuesto se descompone cuando se somete a una temperatura mayor que la ambiental durante el tiempo suficiente. Se debe considerar este efecto ya que espera un aumento de temperatura en los fotorreactores.

Hidrólisis

Existen moléculas orgánicas que reaccionan con el agua, y es posible entonces su descomposición o alteración por el agua. Es importante considerar esta reacción debido a que el proceso de fotocatalisis heterogénea se usa agua como disolvente, pudiendo alterar los resultados esperados en la destrucción por oxidación del contaminante orgánico.

pH del medio

El pH del medio acuoso afecta de forma significativa al TiO_2 , implícito la carga de la partícula y el tamaño de los agregados de partículas de catalizador.

Los iones H^+ y OH^- , son determinantes del potencial de semiconductor, por lo que una modificación de pH induce cambios en la carga eléctrica superficial y en el estado de agregación de las partículas de TiO_2 . El pH al cual la superficie de un óxido se encuentra sin carga se define como punto de carga nula o punto de carga cero (PZC). El PZC del TiO_2 es 6.25 (Herrera, 2014), por lo que para valores de pH inferiores las partículas presentan carga positiva y para valores superiores negativa (Blanco/Malato, 2003; Fernández, 2004).

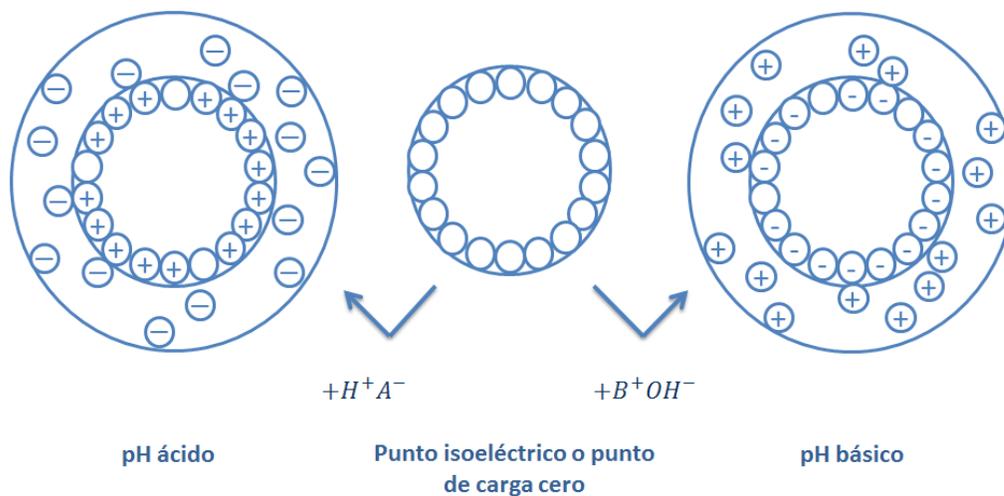


Figura 16. Polarización superficial del catalizador en función del pH.

Es importante considerar que los posibles procesos complementarios de hidrólisis, termólisis y especiación química por cambios en el pH pueden generar especies químicas nuevas, diferentes a las obtenidas por el proceso oxidativo de la fotocatalisis heterogénea

individual, las cuales pueden presentar diferentes cinéticas de oxidación fotocatalítica; sin embargo, se puede considerar que si las nuevas especies así generadas tienen un peso molecular inferior o una estructura molecular más simple que los de los contaminantes iniciales, la destrucción fotocatalítica de la suma de las especies orgánicas deberá ser mayor que si estos procesos complementarios no se presentaran en conjunto con la fotocatalisis heterogénea (Morales-Mejia *et al.*, 2014).

Por otro lado, el tamaño medio de los agregados de partículas de catalizador depende altamente del pH del medio que los rodea. A valores de pH suficientemente alejados del PZC, las partículas de TiO_2 conforman agregados de tamaño medio cercano a fracciones de micrómetro. En las proximidades del punto de carga nula las interacciones eléctricas desaparecen por la ausencia de carga superficial y la agregación entre partículas aumenta hasta diámetros de 2-4 micras (Blanco/Malato, 2003).

Los cambios de tamaño de partícula (o agregado de partículas) producirán una influencia importante sobre la eficiencia de los procesos de fotocatalisis, ya que el comportamiento de la transmisión, dispersión y absorción de radiación cambia en función del tamaño y de la concentración de las partículas. Además, el tamaño medio de partícula determina que el catalizador ofrezca una mayor o menor superficie en contacto con el medio acuoso. De este modo, una suspensión de partículas muy pequeñas presenta una superficie de catalizador muy superior a la que exponen partículas o agregados de mayor diámetro.

Masa ó concentración del catalizador

Se suele encontrar una relación directamente proporcional entre las velocidades iniciales de reacción respecto a la masa (cuando el catalizador está depositado como una película) o a la concentración (si se trabaja con el catalizador en suspensión) del semiconductor. Esto indica un verdadero régimen catalítico heterogéneo que ocurre casi de forma exclusiva en un fotorreactor. Sin embargo, por encima de una concentración de catalizador (alrededor de 100 mg/L), la velocidad de reacción se nivela y se independiza de dicha concentración. Este límite depende de la geometría de las condiciones de funcionamiento del fotorreactor. Estos límites corresponden a la cantidad máxima de TiO_2 en la que todas las partículas, es decir, toda la superficie expuesta, están completamente iluminadas. Cuando la concentración de partículas está por encima de este límite, la turbidez en la suspensión solo permite que la radiación penetre una distancia (paso óptico)

inferior a la profundidad (o al radio interno) del reactor, por lo que cierta cantidad de catalizador en el interior del fotorreactor queda sin irradiarse y no efectúa su función catalizadora. Para obtener la concentración óptima de catalizador debe considerarse el evitar un exceso de catalizador (una parte de éste resultaría entonces inactivado o inútil) y asegurar la absorción total de fotones eficientes. Estos límites varían entre 0.2 y 2.5 g/L de dióxido de titanio en fotorreactores. Así también cuando la concentración de catalizador es menor que la óptima, cierta proporción de la radiación incidente saldrá del fotorreactor sin ser absorbida por las partículas semiconductoras (Herrmann, 2005; Fernández *et al.*, 2004).

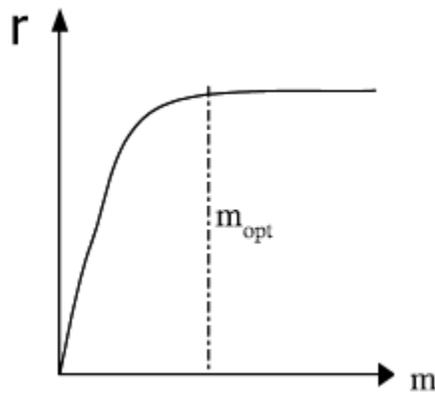


Figura 17. Variación de la velocidad de reacción respecto a la masa del catalizador (m_{opt} representa la cantidad del catalizador óptima) (Herrmann, 2005).

Radiación incidente

Las reacciones de fotocatalisis pueden optimizarse aumentando el flujo fotónico que incide sobre el sistema, siempre y cuando el catalizador sea capaz de aprovecharlo.

De forma general, la velocidad de reacción depende de la intensidad de la radiación inicialmente en forma lineal y, a medida que aumenta la intensidad, la relación se manifiesta como una proporcional a la raíz cuadrada de la intensidad, y si sigue aumentando llega un momento en el que la velocidad de reacción se hace independiente de la cantidad de fotones que entran en el reactor, conservando un valor máximo ante mayores valores de intensidad. Esto puede deberse a varias causas como:

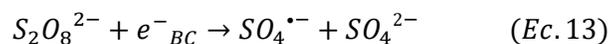
- El efecto de moléculas captadoras de electrones (O_2).
- Las moléculas de sustrato a degradar y/o las moléculas de productos intermedios ya producidos saturan los centros activos superficiales del catalizador.
- Por algún motivo las moléculas de sustrato no se acercan lo suficiente al catalizador para ser oxidadas, etc.

Estos problemas pueden evitarse si se optimiza la superficie del catalizador expuesto, si se aumenta la presión parcial de oxígeno o se añaden otros captadores de electrones (H_2O_2 , $S_2O_8^{2-}$, etc.), y si se aumenta la turbulencia, favoreciendo la transferencia de masa interfacial en el reactor. (Fernández *et al.*, 2004).

Presencia de un agente oxidante

Uno de los mayores problemas de la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 es la baja eficiencia fotónica del proceso. Es poco habitual obtener eficiencias superiores al 2-3%. Como anteriormente se ha comentado, el TiO_2 es un catalizador altamente fotoestable y barato, y el proceso tiene lugar en condiciones ambientales de temperatura y presión. Además, el oxidante (cuando se usa oxígeno molecular), es relativamente débil. Por lo tanto, en principio, el proceso implica a un catalizador poco eficiente trabajando bajo condiciones ambientales con un oxidante poco energético. Parece claro que el proceso necesita modificaciones para acometer aplicaciones industriales y medioambientales de interés.

Una forma de mejorar la eficiencia del proceso de fotocatalisis es introducir reactivos que actúen como “captadores de electrones”, de manera que se reduzca la posibilidad de recombinación de los huecos y electrones generados antes de que estos den lugar al proceso de oxidación-reducción. Existen, y se han ensayado, multitud de reactivos con este fin. Uno resulta particularmente interesante: el anión persulfato, cuya adición al reactor fotocatalítico puede mejorar significativamente el rendimiento del sistema (Blanco, 2003) debido a la formación de nuevos radicales:



El peróxido de hidrógeno es otro buen candidato que ha sido probado con varios contaminantes. Al ser un aceptor electrónico, el peróxido de hidrógeno puede reaccionar con los electrones de la banda de conducción y generar radicales hidroxilo (Ec. 13 y Ec.14). Además, permite que haya más huecos libres para la generación directa de radicales hidroxilo.

1.2.5 Oxidación fotocatalítica de contaminantes orgánicos.

Las evidencias han demostrado que los radicales OH^* son los principales causantes de las reacciones de oxidación de contaminantes orgánicos mediante la adición y posterior ruptura progresiva de sus enlaces. Los estudios de Pelizzetti (1995) junto con los de otros investigadores han demostrado la descomposición total de compuestos orgánicos simples y complejos (halogenados, derivados de alcanos, alquenos, ácidos carboxílicos y sustancias aromáticas, etc.) mediante fotocatálisis heterogénea solar (Blanco, 2003; Herrmann, 2005).

En compuestos aromáticos se conduce por la hidroxilación del anillo bencénico, la desaromatización es rápida aun en los casos en los que se desactiva a los sustituyentes del anillo. Esto fue observado para los siguientes sustituyentes: Cl, NO_2 , $CONH_2$, CO_2H Y OCH_3 (Herrmann, 2005).

La oxidación de los átomos de carbono de compuestos intermedios hasta CO_2 es relativamente sencilla; sin embargo, es marcadamente más lenta que la desaromatización de la molécula. Para las moléculas cloradas, los iones Cl^- son fácilmente liberados a la solución. Las moléculas que contienen nitrógeno se mineralizan y el nitrógeno se convierte primero en NH_4^+ y luego principalmente en NO_3^- . Ambos iones son relativamente estables y su proporción depende principalmente del grado de oxidación inicial del nitrógeno y del tiempo de irradiación. En realidad, los iones NH_4^+ son fotodegradables positivamente y repele los cationes. Los contaminantes que contienen átomos de azufre se mineralizan a iones sulfato. Los compuestos fosforados producen iones fosfato. Si una cadena alifática está ligada al anillo aromático, la ruptura del enlace es sencilla. Hasta ahora, los análisis de fragmentos alifáticos resultantes de la degradación del anillo aromático sólo han revelado iones formiato y acetato, los cuales son bastante estables (Herrmann, 2005).

1.3 Edulcorantes como contaminantes de preocupación emergente.

Generalmente los edulcorantes son considerados seguros para su uso en alimentos, aunque han surgido controversias sobre sus riesgos potenciales como carcinógenos, mutagénicos y teratógenos; algunos de ellos han sido aprobados por diferentes autoridades internacionales para su uso como aditivos en alimentos (USA FDA, 2006; EU, 2003), siempre y cuando no se exceda de la ingesta diaria permitida. Al considerarlos metabólicamente inertes en el cuerpo humano, también se supuso esta cualidad en el medio ambiente por parte de los investigadores, hasta no hace mucho (Sang *et al.*, 2013). A partir del 2009 comenzó a aparecer un número de artículos científicos que hablaban sobre el destino de los edulcorantes en el ambiente y sus efectos ecotoxicológicos (Lange *et al.*, 2012).

Edulcorantes populares como acesulfame, ciclamato, sacarina y sucralosa, se pueden encontrar en un sinfín de productos entre ellos destacan; refrescos, yogures, dulces, aguas de sabor, cereales gomas de mascar, edulcorantes de mesa e incluso en suplementos nutricionales y demás.

Los edulcorantes mencionados han sido detectados en aguas residuales dentro de las plantas de tratamiento de aguas. Debido a su excepcional estabilidad química en el medio, los edulcorantes han mostrado una substancial pero variable resistencia a romperse y oxidarse dentro del tratamiento de aguas residuales, en comparación con otros aditivos hallados. Los tratamientos biológicos pueden únicamente mineralizar y removerlos parcialmente (Sang *et al.*, 2013).

Las aguas residuales suelen ser destinadas a distintos cuerpos de agua que son utilizados como diluyentes-asimiladores de residuos; estos cuerpos de agua usados como fuente de aguas potables podrían ser portadores de contaminantes de emergencia ambiental.

Los edulcorantes ya mencionados, se han encontrado en altas cantidades de microgramos por litro. Los rangos en que se han encontrado varían dependiendo del país y la región (Lange *et al.*, 2012; Gil *et al.*, 2012; Sang *et al.*, 2013).

En México las plantas de tratamiento de aguas no han notificado la presencia de edulcorantes y se carece de investigación sobre el tema; pero actualmente éste podría ser de interés para los mexicanos pues existe un potencial crecimiento en el mercado de los edulcorantes

que está motivado por varios aspectos entre los que destaca; el cambio de hábitos de consumo de la población por razones de salud, la preferencia del consumidor industrial y de las personas que consumen productos bajos en calorías.

Al mencionar “razones de salud” se destacan dos problemas de salud pública que conducen a millones de mexicanos a reducir su consumo de azúcar: la obesidad y la diabetes. De acuerdo con la PROFECO (2003), más de 50 millones de mexicanos tienen que cuidar sus niveles de glucosa en la sangre y/o de ingesta de calorías.

Hasta ahora en el mercado existe una diversidad de edulcorantes de los que se desconoce su posible impacto en la salud y el medio ambiente.

Tabla 2. Concentraciones detectadas de edulcorantes en algunos países.

Área	Edulcorantes detectados (µg/L)				Referencias
	Acesulfame	Sacarina	Ciclamato	Sucralosa	
China / costa de Hong Kong	0.34	0.25	0.23	0.2	<i>Sang et al., 2013</i>
China	4.65				<i>Gan et al., 2013</i>
España/EDAR	25-27	18-22	26-34	5-3	<i>Ordóñez et al., 2012</i>
Canadá	33.6				<i>Van Stempvoort et al., 2011</i>
Suiza	7.35				<i>Berset and Ochsenein, 2012</i>
Alemania/EDAR	34	50	190	<1	<i>Scheurer et al., 2010</i>
Atenas/EDAR	12-25	15-45	58	15-25	<i>Kokotou y Thomaidis, 2013</i>
Zúrich/ EDAR	12-43	3.9-18	10-65	2.0-9.1	<i>Buerge et al., 2009</i>
E.E.U.U.		5		0.8-1.8	<i>Ferrer y Thurman, 2010</i>

1.3.1 Contaminantes de preocupación emergente

El desarrollo de mejores y más sensibles métodos analíticos ha dado evidencia, dentro de los recursos hídricos, de la presencia de compuestos químicos contaminantes, en rangos por debajo de los microgramos por litro o los nanogramos por litro (*Kümmerer et al., 2011*). Estos compuestos de actual interés son denominados como “*contaminantes de preocupación emergente*”.

La EPA define a los contaminante de preocupación emergente o ECP por sus siglas en inglés (*Emerging concern pollutant*), como compuestos químicos que se han descubierto en el agua y que previamente no habían sido detectados, o que han empezado a ser detectados a niveles que pueden ser significativamente diferentes de los esperados. La EPA obtuvo valores de referencia reglamentarios para cerca de 125 contaminantes en el agua potable, de los cuales 31 podrían ser considerados contaminantes con rangos por debajo de los microgramos por litro (Martínez, 2014; Stuart *et al.*, 2012).

Actualmente existe un creciente interés por la presencia de estos “compuestos de preocupación emergente” debido a sus potenciales efectos y a su naturaleza química (Gil *et al.*, 2012). Debido a que estos contaminantes son, en su mayoría, compuestos polares y potencialmente resistentes a la biotransformación, no son oxidados o eliminados durante un tratamiento convencional de aguas residuales, y pueden estar presentes en las aguas superficiales y subterráneas a través de los efluentes de descarga, con el riesgo de contaminar el agua potable (Martínez, 2014). Este tipo de contaminantes continuamente se introducen en el ambiente, lo que hace más difícil su remoción o transformación, causando efectos negativos (Gil *et al.*, 2012).

La introducción de estos compuestos químicos en el medio acuático entran por fuentes diversas como (Kümmerer *et al.*, 2011; Martínez, 2014):

- Aguas residuales municipales
- Residuos o lodos de las plantas de tratamiento de aguas
- Efluentes hospitalarios
- Actividades agrícolas y ganaderas

Los ECP han pasado en gran medida inadvertidos, el desconocimiento de la toxicidad de estos implica un riesgo potencial para el agua potable y el medio ambiente, por tanto representa también un riesgo para la salud (Martínez, 2014; Stuart *et al.*, 2012).

Existe una gran cantidad (y va en aumento) de compuestos químicos sintéticos en la vida cotidiana que se incluyen en la denominación de *contaminantes de preocupación emergente*, como son (Gil *et al.*, 2012; Metcalf & Eddy, 2004):

- Productos farmacéuticos
 - Antibióticos de uso humano y veterinario
 - Medicamentos recetados
 - Medicamentos de venta libre
 - Medios de contraste para rayos X yodados
- Productos de higiene y cuidado personal
 - DEET- N,N-dietil-meta-toluamida, común ingrediente activo en repelentes de insecto.
 - Los parabenos - un grupo de compuestos utilizados como conservadores de productos farmacéuticos y cosméticos y en la industria alimentaria.
 - Agentes bactericidas y anti-fúngicos - el triclosan es ampliamente usado en el hogar en productos como es pasta dental, jabón y spray antimicrobiano.
 - Almizcles sintéticos – HHCB (galaxolide) y AHTN (tonalide) son usados como fragancias en productos de lavado y limpieza, especialmente en suavizantes, cosméticos y en perfumería.
 - Protector solar/ Filtros UV – los filtros orgánicos incluyen los benzofenonas y metoxicinamatos.
- Compuestos representantes del “estilo de vida”
 - Edulcorantes artificiales (aspartame, sacarina, ciclamato, sucralosa)
 - Cafeína
 - Nicotina
- Aditivos alimentarios
 - Citrato trietil – estabilizador de espuma
 - El BHA o hidroxianisol butilado (hidroxibutilanisol) y el BHT o hidroxitolueno butilado (Butilhidroxitolueno) – Utilizado para preservar las grasas.
 - Alcanfor, eucalipto, citral, citronelal, cis-3-hexanol, heliotropina, ácido hexanoico mentol, alcohol feniletílico, triacetina y terpineol.
- Aditivos industriales y subproductos
 - Disolventes clorados
 - Hidrocarburos del petróleo
 - Hidrocarburos poliaromáticos
 - Combustibles oxigenados metil ter-butil éter

- Plastificantes / resinas de bisfenol
- Adipatos
- Ftalatos
- Retardantes de llama/fuego
 - Organobromados
 - Organofosforados
- Pesticidas o plaguicidas
- Surfactantes
- Plastificantes
- Productos para tratamientos de aguas
- Hormonas esteroidales y sexuales

1.3.1.1 Legislación mexicana sobre contaminantes orgánicos emergentes.

En México, la SEMARNAT regula los criterios legales en calidad de agua residual descargada con base en las normas oficiales mexicanas NOM-001-SEMARNAT-1996, NOM-002-SEMARNAT-1996 y NOM-003 -SEMARNAT-1997, estableciendo los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales y bienes nacionales, en los sistemas de alcantarillado urbano o municipal y para aquellas que se reutilicen en servicio al público. Dentro de estas normas no existe regulación a contaminantes orgánicos específicos y la única regulación en materia orgánica son los límites de DBO, sólidos y grasas y aceites (Tabla 3).

Otras normas mexicanas a considerar sobre la presencia de materia orgánica en agua son:

La NOM-127-SSA1-1994; establece la calidad del agua para uso y consumo humano. Para la materia orgánica, regula varios hidrocarburos aromáticos y plaguicidas (concentraciones en el rango de $\mu\text{g/L}$)

La NOM-201-SSA1-2002; fija la calidad del agua y del hielo para consumo humano envasados y a granel. Para la materia orgánica, referencia la NOM-127-SSA1-1994 y regula el formaldehído, los trihalometanos y las sustancias activas al Azul de Metileno.

A lo anterior se observa que no existen normas que especifiquen contaminantes emergentes en México, si bien algunos (muy pocos) de estos compuestos están incluidos como contaminantes prioritarios en la normativa europea, la gran mayoría no está regulado por ninguna legislación. Ahora bien, dado el conocimiento y aumento de estudios que se han realizado en los últimos años sobre los contaminantes orgánicos emergentes, son candidatos reales a ser incluidos en las próximas normativas europeas sobre calidad de las aguas (Iagua, 2014).

Tabla 3. Límites máximos permisibles para contaminantes básicos con base en las NOM 001 a 003 de SEMARNAT

Parámetros	Ríos						Embalses naturales y artificiales				Aguas costeras						Suelo			
	Uso en riego agrícola (A)		Uso público urbano (B)		Protección de vida acuática (C)		Uso en riego agrícola (B)		Uso público urbano (C)		Explotación pesquera, navegación y otros usos (A)		Recreación (B)		ESTUARIOS		Uso en riego agrícola (A)		Humedales naturales (B)	
(mg/L, excepto cuando se especifique)	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.
Temperatura °C	N.A	N.A	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	N.A	N.A	40	40
Grasas y aceites	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25	15	25
Materia flotante	AUSENTE																			
Sólidos sedimentables (mL/L)	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	N.A	N.A	1	2
DBO₅	150	200	75	125	40	60	75	125	40	60	150	200	75	125	75	125	N.A	N.A	75	125
Nitrógeno Total	40	60	40	60	15	25	40	60	15	25	N.A	N.A	N.A	N.A	15	25	N.A	N.A	N.A	N.A
Fósforo Total	20	30	20	30	5	10	20	30	5	10	N.A	N.A	N.A	N.A	5	10	N.A	N.A	N.A	N.A

P.D.= Promedio Diario; P.M. = Promedio Mensual:

N.A. = No es aplicable.

(A), (B) y (C): Tipo de Cuerpo Receptor según la Ley Federal de Derechos.

1.3.2 Edulcorantes: definición y clasificación

Los edulcorantes son aditivos que confieren sabor dulce a los alimentos. Estos se clasifican como: naturales o nutritivos, y artificiales o no nutritivos.

Los nutritivos son fáciles de hallar en alimentos naturales; proporcionan energía, es decir, calorías. Estos influyen sobre los niveles de insulina y glucosa. Entre ellos se encuentra la sacarosa (azúcar común).

Los edulcorantes no nutritivos son obtenidos por el hombre a partir de síntesis o extracción; tienen un menor o nulo aporte energético y no afectan los niveles de insulina o glucosa sérica; también se caracterizan por proporcionar una mayor dulzura que el azúcar común. Estos pueden usarse solos o mezclados, ya que algunos edulcorantes tienen un sabor desagradable y la combinación de edulcorantes puede superar el mal sabor de algunos (Kokotou *et al.*, 2013).

1.3.2.1 Dulzura

La percepción de la dulzura es subjetiva y depende de diversos factores que pueden modificarla. La composición física y química de los edulcorantes y del medio en el que se encuentren causa un impacto en el sabor y la intensidad del mismo. La concentración del edulcorante, la temperatura, el pH, otros ingredientes en el producto y la sensibilidad al sabor son factores importantes que determinan la dulzura de estos, siendo la sacarosa el estándar para determinar la intensidad de este parámetro (Pearson, 2001).

Como los azúcares naturales y otros químicos con sabor dulce, los edulcorantes poseen en su estructura una molécula característica llamada sistema AH, B que es responsable de la interacción molecular entre el edulcorante y el sitio receptor gustativo, tanto de humanos como de otros mamíferos, para la generación del sabor dulce. A y B son átomos electronegativos y el grupo AH es un grupo débilmente ácido (Lange *et al.*, 2012; Weerasinghe *et al.*, 2006).

1.3.2.2 Usos y aplicaciones

Los edulcorantes artificiales son usados como sustitutos de azúcar a nivel mundial. Actualmente su uso predomina en la producción de alimentos bajos en calorías (*sugar-free*). El éxito de estos aditivos radica en las múltiples ventajas que ofrece como el control y reducción de

peso, el nulo aporte de glucosa en casos de diabetes y control de caries dental; también tienen un amplio uso en la industria farmacéutica y cosmética (Lange *et al.*, 2012; Kokotou *et al.*, 2014).

La sacarina (SAC), ciclamato (CYC), aspartame (ASP),acesulfame (ACS), sucralosa (SCL), alitamo (ALI), neotame (NEO) y neohesperidinadhidrochalcona(NHDC) son los edulcorantes artificiales más populares hoy en día. (Kokotou *et al.*, 2014; Pearson, 2001).

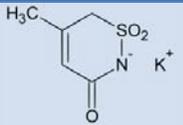
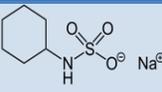
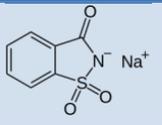
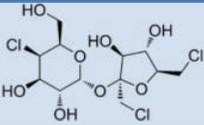
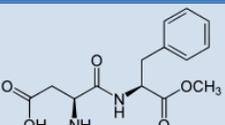
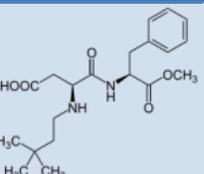
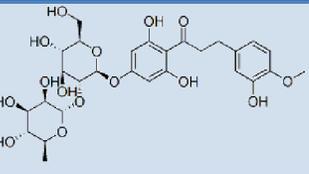
1.3.2.3 Ingesta diaria

Como parte de la evaluación de aditivos en alimentos, las organizaciones de regulación establecen los niveles de ingesta diaria admisible (ADI). La ADI para un hombre, es expresada en función del peso corporal. La ADI es la cantidad de un aditivo alimentario que se puede tomar en la dieta diaria, incluso durante toda la vida, sin riesgo. El ADI se expresa en miligramos por kilogramo de peso corporal.

La ADI es una estimación conservadora, que incorpora un factor de seguridad considerable. Se establece a partir de los ensayos toxicológicos en animales, y en ocasiones los seres humanos, este es por lo general intencionalmente estimado mediante la aplicación del factor de seguridad conservador (por lo general un factor de seguridad de 100 veces). Se realizan pruebas con animales, para determinar el nivel dietético máximo de un aditivo que demuestra ningún efecto tóxico, un "nivel sin efecto observable".

La ADI no representa un nivel máximo de ingesta diaria admisible. No debe considerarse como un punto específico en el que termina la seguridad y comienzan los posibles problemas de salud (Pearson, 2001).

Tabla 4. Estructuras y propiedades de edulcorantes artificiales.

	Acesulfame	Ciclamato	Sacarina	Sucralosa	Aspartame	Neotame	NHDC
CAS no.	33665-90-6	100-88-9	81-07-2	56038-13-2	22839-47-0	165450-17-9	20702-77-6
							
Formula Molecular	C ₄ H ₅ NO ₄ S	C ₆ H ₁₃ NO ₃ S	C ₇ H ₅ NO ₃ S	C ₁₂ H ₁₉ Cl ₃ O ₈	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₅	C ₂₀ H ₃₀ N ₂ O ₅	C ₂₈ H ₃₆ O ₁₅
Peso Molecular (g/mol)	163.15	179.24	183.19	397.63	294.31	378.47	612.58
Solubilidad en agua (g/L)	270 (20°C)	1.0 133	* Su sal de sodio tiene una mayor solubilidad en comparación con el ácido, proporcional a la temperatura. [2]	283 (20°C) [Lange, 2012] * Esta propiedad incrementa con la temperatura	10 (25°C) [Lange, 2012]	12.6	0.4-0.5
Excreción en Humanos	100% sin cambios	Ligera conversión a Ciclohexilamina	Mayoritariamente sin cambios [Lange, 2012]	92% sin cambios [Lange, 2012]	Metabolizado en ácido aspartámico, fenilalanina y metanol. [2]	<2% (de-esterificación vía metabólica)	Se predice el metabolismo completo por hidrólisis y conjugación.
PKa	2.0	1.9	2.2 [Lange, 2012]	11.8 [Lange, 2012]	3.19 y 7.87 [Lange, 2012]	3.01 y 8.02	9.7
Espectro UV-Vis (nm)			240-320 [Sang et al., 2013]	243 [Kokotou et al., 2013]	256 [Kokotou et al., 2013]		
Reactividad Y termoestabilidad			Muy estable. En un rango de pH de 3.3 a 5 por 1 h; hasta 150 °C no hay cambios. Probable hidrólisis a pH bajo y temperaturas altas por un periodo prolongado. [Kokotou et al., 2014]	Muy estable. La sucralosa es químicamente inerte. [Kokotou et al., 2014]	Estable en un pH entre 3 a 5 (25°C), al incrementar la temperatura la estabilidad disminuye. (En estas condiciones su vida media es de 300 días) [Kokotou et al., 2014]		
Concentración en aguas residuales			0.11 µg/L En época invernal [Pearson, 2001]	0.05 µg/L En verano [Pearson, 2001]	*Debido a la metabolización de esta molécula es más probable encontrar sus productos. [Kokotou et al., 2014]		
ADI mg/kg peso corporal	9 (Sal de potasio)	7	5 (Sal de sodio) 3.8 (ácido libre)	15	40	2	5
Contaminantes Emergentes	Para acesulfame, sacarina, sucralosa y aspartame pese a que estos no son degradados metabólicamente (a excepción del Aspartame,) se ha investigado la degradación por irradiación natural, encontrando productos que pueden tener una mayor persistencia e inclusive ser perjudiciales para los organismos acuáticos. No hay documentación de los riesgos y daños ecotoxicológicos. Debido a su persistencia y continuo ingreso en el ambiente son considerados como emergentes. [Pearson, 2001]						

* ADI: Ingesta diaria admisible

1.3.2.4 Fuentes de contaminación del agua por edulcorantes

La principal fuente por la que entran estos contaminantes a las aguas residuales es la excreción humana (Lange *et al.*, 2012).

Parte de la causa se explica con el seguimiento de la ingestión ya que un gran porcentaje de los edulcorantes SAC, CYC, ACS y SCL pasan por el cuerpo humano sin cambio alguno, pero ASP, ALI, NEO y NHDC son degradados. El ASP en el cuerpo humano se descompone en dos aminoácidos (ácido aspártico y L-fenilalanina) y metanol. El ácido aspartámico, que forma 40% de la molécula de aspartamo, es absorbido en el lumen intestinal. La fenilalanina es importante para los consumidores con Fenilcetonuria, ya que son incapaces de convertir la fenilalanina a tirosina por la deficiencia o carencia de la enzima fenilalanina hidroxilasa. Una deficiencia de esta enzima lleva a elevados niveles de fenilalanina en tejidos y la acumulación de productos de la transaminación de la fenilalanina, la cual conlleva a daño cerebral y retraso mental. Es conocido que el metanol es dañino para el ser humano. Es importante establecer que varios estudios han demostrado que los niveles de metanol por el consumo de aspartame son insignificantes y no representan un riesgo para la salud. Más de 200 estudios científicos en animales y humanos, prueban que tanto el aspartame y subproductos son seguros, y no existe evidencia de riesgos a la salud (Villegas, 2010). El ALI es soluble en agua (aproximadamente 13.1% p/v a 25°C) y es relativamente estable al calentarse (debido a su único grupo amida). Cuando el ALI se hidroliza es convertido en una amida alanina, ácido aspártico e isómero β -aspartico; en el cuerpo humano el N-glucurónido es el mayor producto metabólico. El CDC de Estados Unidos no reporta eventos tóxicos con alitame. El edulcorante NEO es un N-sustituto derivado del aspartamo; la mayor parte de la degradación de este producto comienza con la de-esterificación del neotamo. El NHDC es convertido en 3-(3,4-hidroxi-4-metoxifenil) ácidopropanoico. Por tanto se espera que los metabolitos principales de ASP, NEO, ALI y NHDC se encuentren en el ambiente acuático más que en su forma original (Kokotou *et al.*, 2014).

La SAC es un aditivo utilizado también en comida de animales como lechones, cerdos, bovino y terneros; la cría de estos animales es una fuente adicional de estas moléculas en suelo y en agua por el desecho de agua de lavado de criaderos, que las acarrea en sus excretas). Esta molécula es también producto de transformación ambiental de ciertos herbicidas tipo sulfonilurea, generando otra fuente de este contaminante en el ambiente. (Kokotou *et al.*, 2014).

1.3.2.5 Riesgo ambiental de los edulcorantes

Una limitación más en el estudio de los edulcorantes y el medio ambiente son los aspectos climatológicos, como su sensibilidad a la temperatura, la radiación y los parámetros químicos y biológicos.

Recientemente se ha expuesto que los edulcorantes no son del todo inertes al ambiente. Un estudio (Kokotou *et al.*, 2014) ha encontrado una interferencia potencial por xenobioticos en el normal funcionamiento biológico del ecosistema, debido a que estos compuestos invocan la respuesta biológica de organismos que responden al azúcar natural. Para esta nueva clase de contaminante ambiental emergente, no existe una caracterización sobre las consecuencias a largo plazo de su propagada distribución y potenciada por la posible transformación química durante un episodio de contaminación extendida.

Los edulcorantes son degradados dentro de diversos rangos en condiciones ambientales diferentes. Incubando en suelos aeróbicos por un periodo de 1 a 3 meses, el acesulfame y la sucralosa muestran señales de lenta degradación, esto apunta a que el más persistente edulcorante no es necesariamente inerte a la acción microbiana.

Adicionalmente, la descomposición foto-inducida y la inicial identificación de subproductos de la sucralosa, indican otro probable curso de la eliminación natural consecuente a la exposición prolongada al Sol.

Un experimento reveló una observable elevación en la toxicidad debido a la producción de intermediarios por foto-transformación. La toxicidad debida a la exposición a la luz solar ha sido documentada en HAP's, antibióticos y otros productos farmacéuticos. Estas evidencias implican a la irradiación natural como un factor importante para determinar las actuales consecuencias de una irregular persistencia de contaminantes orgánicos (Kokotou *et al.*, 2014).

1.3.3 Sacarina

1.3.3.1 Características y aplicaciones de la sacarina

La sacarina es un compuesto orgánico que se utiliza como un agente edulcorante no nutritivo. La síntesis de la sacarina (1,1-dióxido 1,2-benziso-tiazol-3(2H)-ona) fue reportada en 1879 por los químicos Ira Ramsen y Fahlberfg Constantin (Vianna-Soares, 2002; Sancho Cubero, 2013). La sacarina se encuentra disponible en tres formas (Tabla 5): sacarina ácida, sacarina sódica y sacarina cálcica. Este compuesto tiene un sabor ligeramente amargo y metálico, aunque ha sido diversamente determinada entre 200 y 800 veces más dulces que la sacarosa, dependiendo de sus formas químicas y de su concentración (Vianna-Soares, 2002; Sancho Cubero, 2013). La sacarina sódica es la forma comúnmente usada debido a su alta solubilidad, alta estabilidad y bajo costo.

La sacarina es un polvo cristalino, blanco e inodoro, es un ácido moderadamente fuerte, soluble en agua cuando está en sus formas sódica y cálcica. Se funde en un rango de temperaturas que varía entre 228.8 y 229.7°C. En su forma a granel, la sacarina y sus sales no muestran una descomposición detectable durante periodos largos, como podrían ser varios años. Es estable en un intervalo de pH de 3.3 a 8.0 y a temperaturas hasta de 150°C se mantiene esencialmente sin cambios. Sólo bajo severas condiciones de trabajo con alta temperatura, pH extremo y durante un período prolongado se produce la hidrólisis de la sacarina en un grado medible. Los únicos productos de hidrólisis son el ácido 2-sulfobenzoico y ácido 2-sulfamoilbenzoico (Pearson, 2001).

Tabla 5. Propiedades de las tres formas en que se presenta la sacarina.

	Sacarina ácida	Sacarina sódica	Sacarina cálcica
Formula molecular	C ₇ H ₅ NO ₃ S	C ₇ H ₄ NO ₃ SNa.2H ₂ O	[C ₇ H ₄ NO ₃ S] ₂ Ca.2H ₂ O
Peso molecular	183.18	241.20	440.48
No. C.A.S.	81-07-2	128-44-9	6485-34-3
Punto de Ebullición (°C)	228-229	>300	>300
Apariencia	Sólido blanco	Sólido blanco	Sólido blanco
pKa	1.3	----	----
Solubilidad (g/100g de agua)			
20°C	0.2	100	37
35°C	0.4	143	82
50°C	0.7	187	127
75°C	1.3	254	202
90°C	----	297	247

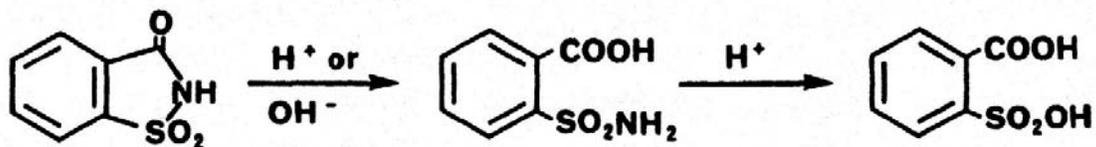


Figura 18. Hidrólisis de la Sacarina

Durante el último siglo, la sacarina y sus sales se han usado en una gran variedad de bebidas, comida, cosméticos y productos farmacéuticos. Su función principal es proporcionar un edulcorante seguro y económico que no conlleve calorías. La sacarina es usada como un edulcorante sin calorías en los siguientes alimentos y bebidas:

- Refrescos, Jugos de fruta, otras bebidas y bases o mezclas de bebidas
- Edulcorantes de mesa en tabletas, polvo o forma líquida
- Fruta procesada
- Goma de mascar
- Salsas y aderezos

Adicionalmente la sacarina también se ha encontrado en diversos productos, que incluyen aditivos de abrillantadores, intermediarios químicos agrícolas, edulcorantes para alimentos de animales, intermediarios químicos farmacéuticos, repelente para mamíferos, biocidas, adhesivo anaeróbico acelerador, productos de cuidado personal y productos modificadores del sabor para farmacia.

1.3.3.2 Evaluación toxicológica de la sacarina

La sacarina fue inicialmente identificada por el Grupo de Evaluación Carcinógeno de la EPA como un posible carcinógeno humano. En estudios toxicológicos, se ha demostrado que la sacarina induce una mayor incidencia de cáncer de vejiga en ratas que han sido alimentadas con el edulcorante en dosis altas (5% del peso total de la dieta) (Pearson, 2001; Bakal *et al.*, 2012). En otros estudios toxicológicos la sacarina fue responsable de una mortalidad del 50 % en ratones con una dieta del 6.5% del peso total de la dieta (Taylor *et al.*, 1968).

Esto condujo a su inclusión en la lista de los componentes peligrosos (40 CFR Parte 261Appendix VIII) de la EPA y, en consecuencia, la lista de residuos peligrosos (EPA Residuos

Peligrosos N ° U202 en 40 CFR 261.33 (f)) en mayo de 1980. La agencia añadió "y sales" a la lista de sacarina en noviembre de 1980, ya que el uso comercial normal incluye las dos formas.

La EPA recibió una petición presentada por el Consejo de Control de Calorías (CCC) para eliminar la sacarina y sus sales de la lista de peligrosos mencionados. La CCC citó la eliminación de la sacarina como un posible carcinógeno humano por el Programa Nacional de Toxicología y la Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer como justificación para eliminar la sacarina y sus sales de anuncios peligrosos.

La EPA revisó las evaluaciones llevadas a cabo por el Programa Nacional de Toxicología y la Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer en relación con los posibles efectos toxicológicos cancerígenos y otros de la sacarina y sus sales. Con base en las conclusiones de ese nuevo análisis, no se ha podido demostrar una relación entre el cáncer de vejiga humano con el consumo de la sacarina y sus sales, así como la propia evaluación de la EPA de los datos de generación y gestión de residuos, por lo que la EPA, en abril de 2010, propuso la concesión de la petición de la CCC, eliminando a la sacarina de dicha lista de sustancias riesgosas. Como no se recibieron objeciones durante el período de comentarios públicos, la EPA aprobó la propuesta del día 17 de diciembre de 2010 (EPA, 2012).

A pesar de que no existan pruebas claras de que la sacarina ocasione defectos congénitos algunos médicos prohíben la sacarina en pacientes embarazada y esto se debe a que cuando una mujer embarazada toma sacarina, ésta traspasa la placenta y entra en el riego sanguíneo del bebé. Las investigaciones realizadas en monos indican que a la sacarina le cuesta más salir del cuerpo del bebé que del cuerpo de la madre. Así, si una mujer embarazada consume altas dosis de sacarina, está se podría acumular en la vejiga del bebé, con el consiguiente posible aumento del riesgo de cáncer de vejiga en el niño. Esto ha llevado a algunos médicos a prohibir la sacarina en pacientes embarazadas (Kahl, 2014).

La sacarina no es metabolizada por los humanos (tabla 4 de la sección 1.3.2, página 40), esto se ha identificado gracias al uso de modernas técnicas analíticas. La mayoría de los datos sobre la biotransformación de la sacarina, demuestran que la sacarina se excreta sin cambios, principalmente en la orina, tanto en seres humanos como en animales de laboratorio.

Otro aspecto a considerar es que la sacarina también puede terminar en los suelos a través de diversas vías como son; las aguas residuales contaminadas que se utilizan para el riego de campos agrícolas, la aplicación de lodo digerido de depuradoras como fertilizante en la agricultura y en la aplicación de estiércol utilizado como abono, pues la sacarina se utiliza como aditivo en los alimentos para lechones. También se mencionó anteriormente que la sacarina es metabolito de ciertos herbicidas de sulfonilurea. Esta presencia de sacarina en el suelo puede ocasionar una alta probabilidad de permanecer en cantidades significativas en las aguas subterráneas (Buerge *et al.*, 2011).

Hasta 2013, no se había considerado la existencia de un código de calidad de efluentes para regular algún edulcorante, ni se había establecido alguna conexión entre su persistente ingreso al ambiente, su presencia y algún impacto ambiental directo (Sang *et al.*, 2013).

Capítulo 2

Metodología

Los experimentos realizados en este trabajo se llevaron a cabo en la Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM. La planta se localiza en la Reserva Ecológica del Pedregal de San Ángel (México, D.F.), a un costado del Jardín Botánico Exterior (Instituto de Biología, UNAM), y de la Mesa Vibradora (Instituto de Ingeniería, UNAM), dentro del campus central de la UNAM, con las coordenadas medias de $19^{\circ} 20' 01''$ latitud Norte y $99^{\circ} 11' 54''$ longitud Oeste, a una altitud de 2268 msnm.



Figura 19. Vista aérea de la Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM (Google Maps, 2015).

2.1 Desarrollo

El proyecto se dividió en tres fases que permitieran establecer algunas de las condiciones necesarias para lograr una eficiente oxidación de la sacarina, así como la influencia de las variables operacionales en su rendimiento, con el objetivo final de aplicarlas en un reactor fotocatalítico solar tipo CCP:

1. Procesos fisicoquímicos y no fotocatalíticos en laboratorio
2. Oxidación fotocatalítica en laboratorio mediante el simulador solar
3. Oxidación fotocatalítica en un reactor fotocatalítico solar tipo CPC

2.1.1 Elaboración de las soluciones de sacarina

Para estudiar los cambios de la sacarina sódica, se prepararon disoluciones acuosas en todas las pruebas, a la misma concentración inicial de 10 mg/L.

2.1.2 Procesos fisicoquímicos no fotocatalíticos

Antes de proceder a la oxidación fotocatalítica del contaminante en estudio, se realizaron pruebas preliminares no catalíticas, que sirvieron para observar si alguno de los fenómenos que podrían ocurrir de manera simultánea a la fotocatálisis (hidrólisis, termólisis, adsorción y fotólisis) sería de importancia y repercutiría sobre los resultados de las pruebas de oxidación fotocatalítica.

2.1.2.1 Hidrólisis

Para observar el efecto de la hidrólisis se prepararon 500 mL de solución de sacarina sódica (10 ppm) en un matraz aforado. La solución se guardó en un frasco y se almacenó bajo condiciones de temperatura ambiente y obscuridad. A partir del día que se preparó se dio lectura espectrofotométrica semanal a la solución para seguir los posibles cambios.

2.1.2.2 Termólisis

Para observar el efecto de la temperatura en la concentración de sacarina se realizaron tres pruebas con diferentes temperaturas de trabajo. Se prepararon tres soluciones de 500 ml de Sacarina sódica (10 ppm). Cada solución se calentó hasta tener tres diferentes temperaturas de trabajo (50°C, 60°C y 70°C); una vez alcanzada la temperatura deseada, las muestras se

mantuvieron en condiciones isotérmicas y se tomó una muestra cada 10 minutos durante 1.5 horas, con enfriamiento previo de cada una de esas muestras mediante un baño de agua antes de su análisis en el espectrofotómetro.

2.1.2.3 Adsorción

Para conocer el efecto de adsorción de sacarina por el catalizador, se prepararon cinco soluciones de sacarina sódica a 50 ppm, 10 ppm, 5 ppm, 1 ppm y 0.5 ppm. A cada solución se le agregaron 25 mg de TiO₂ Degussa P-25 para obtener 0.1 g/L del catalizador en las suspensiones. Las 5 mezclas se dejaron en agitación durante 72 h y se tomaron dos lecturas de cada solución, la inicial (a tiempo 0) y la final (a las 72 h). Antes de la lectura espectrofotométrica cada solución se filtró con los filtros Millipore de 0.45 µm.

2.1.2.4 Fotólisis de sacarina en el simulador solar

Para ver los efectos de la luz UV sobre la molécula contaminante, se preparó 1L de solución de sacarina sódica 10 ppm, se hizo circular en el reactor tubular y como fuente de radiación UVA se utilizó el simulador solar ATLAS SUNTEST XLS; se trabajó bajo una irradiancia de 70 W/m², durante 120 minutos.

2.1.3 Oxidación fotocatalítica en el reactor tubular dentro del simulador solar

En esta parte del trabajo se realizaron las pruebas fotocatalíticas con TiO₂ Degussa P25 (haciendo variación de algunas variables) para la oxidación de sacarina, estas se llevaron a cabo en el simulador solar con irradiancia de 70 W/m².

2.1.3.1 Efecto de la adsorción inicial de la sacarina sobre el dióxido de titanio

Se preparó 1 L de solución de sacarina (10 ppm) y se pesaron 0.1 g de TiO₂, que se agregaron a la solución; el sistema se agitó vigorosamente durante una hora para permitir la adsorción del contaminante sobre el catalizador. Posteriormente, el reactor se irradió por 150 min, tomando muestras de 4 ml con una jeringa, filtrándolas con los filtros Millipore de 0.45 µm antes de su lectura espectrofotométrica.

2.1.3.2 Efecto del persulfato inicial

Se prepararon 3 soluciones de 1 L de solución de sacarina (10 ppm) y se adicionó el catalizador en cantidad suficiente para tener 0.1g/L de TiO_2 en la suspensión, para cada una. De igual forma se agitaron por una hora para permitir la adsorción del contaminante sobre el catalizador. A cada solución se le agregó persulfato de sodio en diferentes concentraciones iniciales ($1 \times 10^{-3}\text{M}$, $1 \times 10^{-2}\text{M}$ y $1 \times 10^{-1}\text{M}$) y se irradiaron durante un periodo de 120 min. Para la lectura en el espectrofotómetro se tomaron muestras de 4 ml con una jeringa y fueron filtradas con el filtro Millipore de 0.45 μm .

Es importante conocer el efecto y la concentración óptima de trabajo del persulfato, esto nos permite acelerar la reacción y oxidar los contaminantes emergentes en menores tiempos de reacción.

2.1.3.3 Efecto del pH inicial.

Se prepararon cinco soluciones de Sacarina de 1 L, cada solución se ajustó a cinco diferentes valores de pH: 3, 5, 7, 9 y 11. Esto se logró con soluciones de HNO_3 y NaOH . Una vez ajustado el pH se preparó una suspensión de TiO_2 (0.1 g/L), que como anteriormente se hizo, se dejó en agitación por una hora para permitir la adsorción inicial del contaminante sobre el catalizador. Antes de irradiar cada solución se añadió persulfato de sodio en concentración $1 \times 10^{-3}\text{M}$. Cada solución se irradia en un periodo mínimo de 120 min y se leyó la absorbancia en el espectrofotómetro después de que cada una de las soluciones fue filtrada como en los casos previos.

2.1.4 Oxidación fotocatalítica en el reactor solar de tipo CCP

Para asegurar que las mejores condiciones de trabajo halladas en el simulador solar son reproducibles en un reactor solar, en esta parte del proyecto se realizaron las pruebas de oxidación de la sacarina mediante fotocatalisis heterogénea, realizando variaciones de la concentración de persulfato y pH iniciales. Estas pruebas se efectuaron en el sistema de reacción CCP (Colector de canal parabólico), utilizando el Sol como fuente de fotones.

En este caso se prepararon 30L de solución de sacarina sódica con una concentración de 10 mg/L y la concentración de catalizador con la que se trabajó fue de 0.1 g/L de TiO_2 P-25. La

solución fue bombeada continuamente hacia el foto-reactor y recirculada al tanque con un caudal medio de 12 L/min. Para todas las pruebas se dejó homogenizar la suspensión por una hora sin irradiación para permitir la adsorción del contaminante sobre el catalizador.

2.1.4.1 Fotocatálisis heterogénea bajo el mejor pH inicial.

Para observar el rendimiento de la reacción a la variación de pH se realizaron dos pruebas a pH 7 y 3, con los parámetros ya mencionados y a una concentración de persulfato de 1×10^{-3} M para ambos caso, estos parámetros fueron seleccionados en base a los resultados reportados en Blanco, 2003.

2.1.4.2 Fotocatálisis heterogénea bajo la mejor concentración de persulfato.

De igual forma que en el simulador solar, se realizaron tres pruebas con persulfato de sodio variando su concentración inicial (1×10^{-3} M, 5×10^{-3} M y 5×10^{-4} M), esta vez se utilizó la concentración óptima encontrada en las pruebas anteriores y dos concentraciones nuevas (una por arriba de la óptima y otra por debajo de ella); el pH inicial se fijó en 3 y se irradiaron las soluciones durante 120 minutos. Para la lectura en el espectrofotómetro, se tomaron muestras de 4 ml y éstas fueron filtradas previamente a su lectura espectrofotométrica.

Capítulo 3

Resultados y Discusión

3.1 Establecimiento de algunas condiciones analíticas de trabajo

Para determinar la longitud de onda y absorción máxima de radiación electromagnética de la sacarina, se realizaron medidas espectrofotométricas en un rango de longitud de onda de 190 a 800 nm. Siguiendo la predicción de la ley de Beer-Lambert se utilizó una solución concentrada (50 ppm), esperando visualizar dos picos de alta absorbancia, que de acuerdo a la literatura se dan en un rango de 215 nm y 260 nm (Sancho, 2013).

En la siguiente figura se muestra el análisis espectrofotométrico realizado a la solución concentrada, en el cual, se observan dos picos en su máximo punto de absorbancia; uno a 223nm y otro a 269nm de longitud de onda. Estos dos picos son congruentes con los esperados.

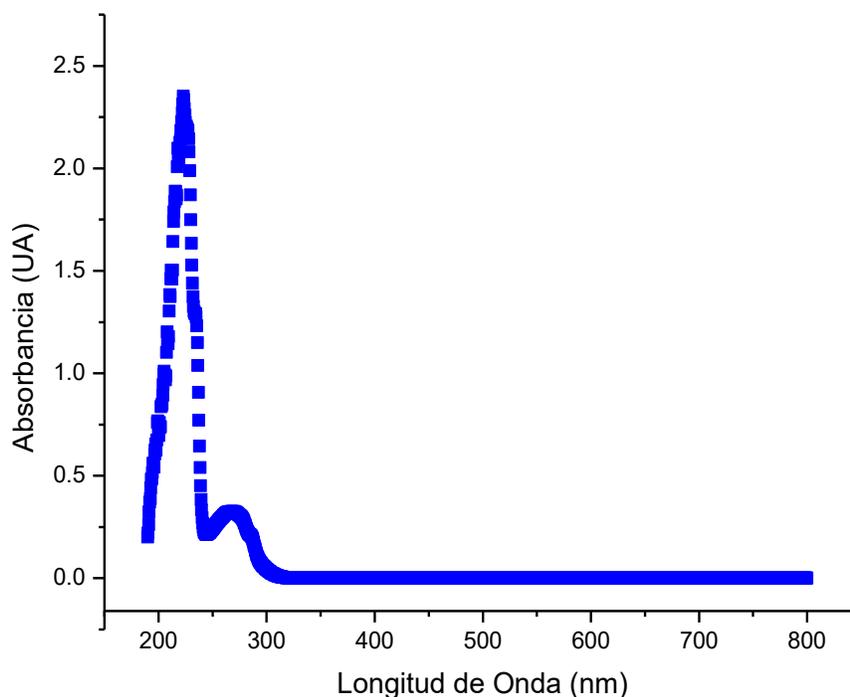


Figura 20. Espectro de absorción típico de sacarina acuosa.

Para justificar la concentración inicial de trabajo, se realizó el espectro de absorción de cinco soluciones de sacarina de diferentes concentraciones: 50 mg/L, 10 mg/L, 5 mg/L, 1 mg/L y 0.5 mg/L (Figura 21). Esto se hizo con el fin de conocer las limitaciones del equipo espectrofotométrico con las que nos permitiría dar seguimiento a las reacciones no fotocatalíticas y fotocatalíticas.

En el gráfico de la figura 21 se observa la disminución de los picos de absorción conforme disminuye la concentración, hallando que a una concentración de 1 mg/L se dificulta ya la visión de los picos. En esta figura también se puede apreciar que el pico de mayor absorbancia no es constante conforme la concentración disminuye, es decir solo se presenta a 223 nm a una concentración de 50 ppm y este máximo cambia para las soluciones menos concentradas. Por esta razón se eligió el pico encontrado a 269nm para efectuar las mediciones durante las pruebas.

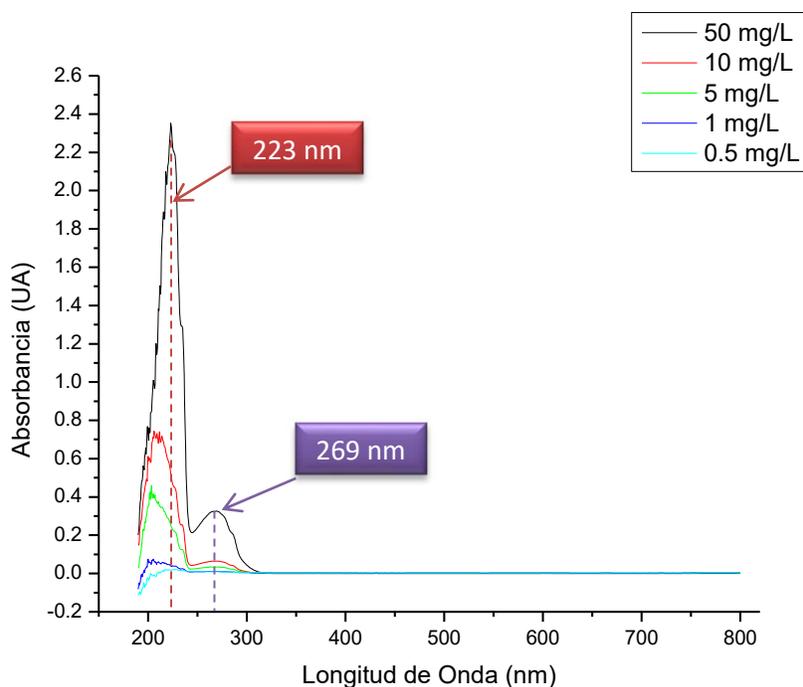


Figura 21. Absorbancia espectral de sacarina respecto a la concentración inicial.

Anteriormente (tabla 2 de la sección 1.3, página 32) se mencionó la presencia de sacarina en aguas residuales de distintos países, en las cuales se le detectó en concentraciones por debajo de los 0.05 mg/L. Debido a las limitaciones del equipo y del método espectrofotométrico, no fue

posible trabajar bajo concentraciones iniciales tan pequeñas por lo que se decidió trabajar a una concentración inicial de 10 mg/L de sacarina, que permitiera dar seguimiento de las medidas de absorción durante las reacciones.

3.2 Resultados de los procesos fisicoquímicos no fotocatalíticos

3.2.1 Hidrólisis

Se hizo seguimiento de la hidrólisis de sacarina en una misma muestra en un tiempo de 198 días; como se observa en la figura 22. Durante este periodo la solución de trabajo se almacenó a temperatura ambiente y en obscuridad para evitar interferencias en el estudio. Los resultados de la absorbancia para la hidrólisis de la sacarina son prácticamente constantes; en estos resultados se presentó una desviación estándar de 0.04, esto quiere decir que no hubo hidrólisis en la prueba, que es congruente con la literatura (Lyn O'Brien-Nabors, 2001) en donde se indica que estos cambios sólo se producen bajo severas condiciones de trabajo con temperatura alta, pH extremo y durante un período prolongado (años).

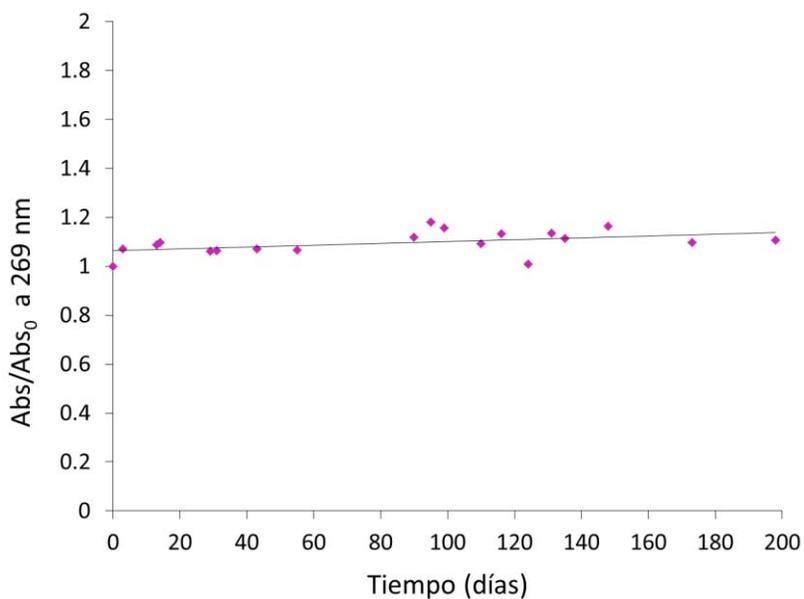


Figura 22. Hidrólisis de la sacarina en función del tiempo.

3.2.2 Termólisis

De acuerdo a la figura 23 las pruebas efectuadas a 50°C, 60°C y 70°C no mostraron cambios importantes en la absorbancia, con una desviación estándar promedio de 0.02. En el estudio de DeGarmo (1952) encontró que la estabilidad de la sacarina acuosa no mostro cambios después de 1 hora a 150°C. Sus resultados corroboran la estabilidad térmica de la sacarina ante el aumento de temperatura.

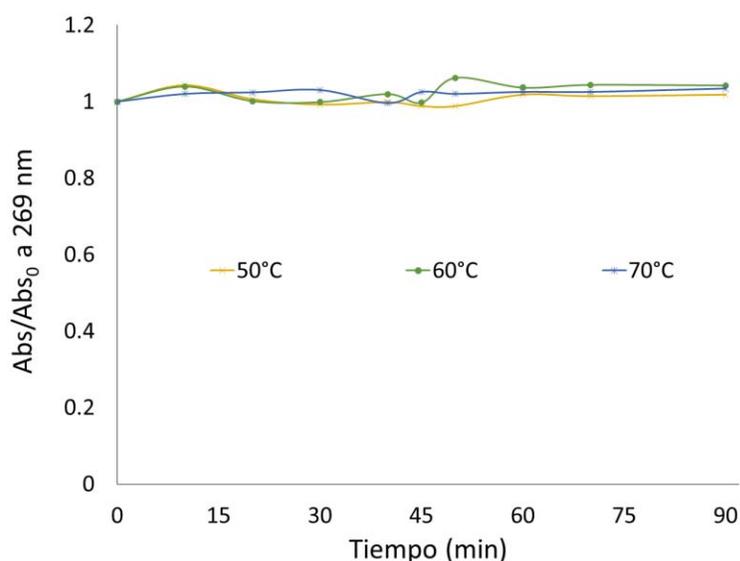


Figura 23. Termólisis de la sacarina.

3.2.3 Fotólisis

La fotólisis implica que los fotones incidentes en el reactor reaccionen con la sacarina. Si este proceso fuera de importancia, el contaminante podría ser oxidado por la acción directa de los fotones o por los radicales OH^{\bullet} fotoinducidos en el catalizador (Martínez, 2014).

Los resultados reportados por Jiménez (2014) muestran que la sacarina se degrada un 60% en un periodo de 4 horas de exposición de radiación UV, en este estudio se encontraron 8 productos de degradación, siendo 4 de ellos isómeros de $C_7H_5NO_5S$ y los otros 4, isómeros de $C_7H_5NO_4S$. En un periodo de 2 horas, el porcentaje de cambio determinado experimentalmente en el presente estudio fue del 44%. Es importante establecer que la absorbancia no disminuyó, sino

que aumentó, lo cual puede ser explicado por la formación de alguno(s) de los productos de fotólisis mencionados por Jiménez.

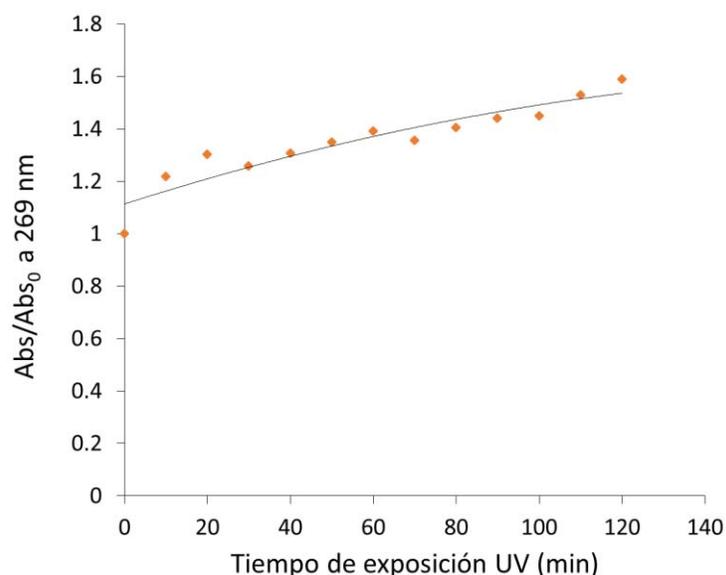


Figura 24. Fotólisis de la sacarina en el simulador solar con 70 W/m^2 .

3.2.4 Adsorción sobre el catalizador

La adsorción es una operación de transferencia de masa en la que un constituyente en fase líquida o gaseosa es transferido a una fase sólida insoluble en la solución. El fenómeno de adsorción consiste en la acumulación de átomos o moléculas de una sustancia que está en solución sobre la superficie de un sólido. La capa adsorbida puede sostenerse por enlaces químicos o por las fuerzas débiles de van der Waals (Herrera, 2014).

Para conocer si existe un efecto considerable por adsorción del catalizador que pudiera afectar en los resultados de la oxidación fotocatalítica y conocer la constante de adsorptividad (K), se realizó primero una curva de calibración con soluciones de diferente concentración inicial de sacarina; 50 ppm, 10 ppm, 5 ppm, 1 ppm, 0.5 ppm y 0 ppm. Posteriormente, 250 mL de estas soluciones (salvo el caso de 0 ppm) se pusieron en contacto con $25 \pm 1 \text{ mg}$ de TiO_2 .

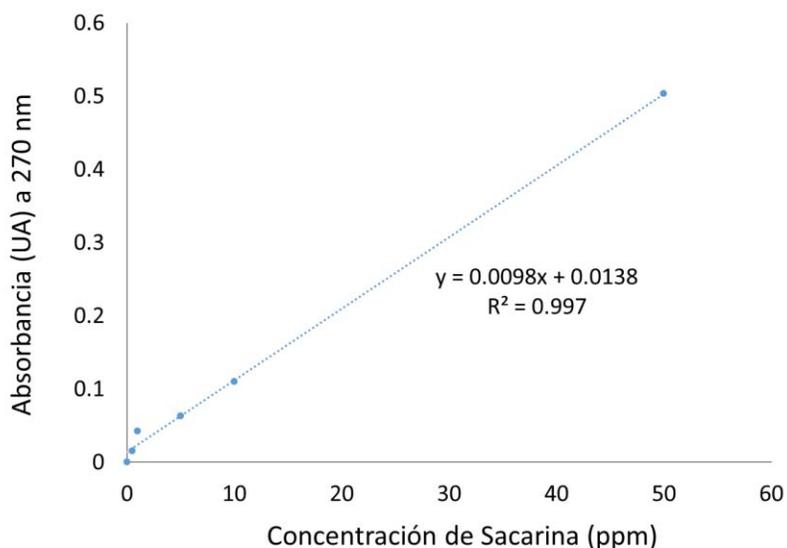


Figura 25. Curva de calibración de sacarina a 269 nm.

Las soluciones de sacarina con TiO_2 se dejaron en agitación por un periodo de 72 horas y se midió su espectro de absorción. A partir de la curva de calibración fue posible conocer la concentración al equilibrio para realizar el gráfico de la cinética de adsorción (figura 26).

La constante de adsorptividad (K) indica la facilidad con la que el adsorbato (sacarina) se adsorbe sobre el adsorbente (TiO_2). Es posible determinarla a partir de la ecuación de ajuste lineal dada por el gráfico de la adsorción (Fig. 26).

La ecuación que ajusta la recta basada en los datos experimentales es:

$$q_{eq} \left(\frac{mg}{mg} \right) = 0.0044 \cdot C_{eq} \left(\frac{mg}{L} \right) + 0.0043 \quad (Ec. 15)$$

Con base en lo anterior la constante de adsorptividad (K) es igual a la pendiente (m) de la recta de ajuste, que es 0.0044 L/mg de adsorbente. Como se observa, la constante de adsorptividad es baja, lo que quiere decir que la capacidad del TiO_2 para adsorber la sacarina no es de importancia como un proceso de remoción, por tanto, no afecta los resultados en las pruebas futuras para la oxidación fotocatalítica.

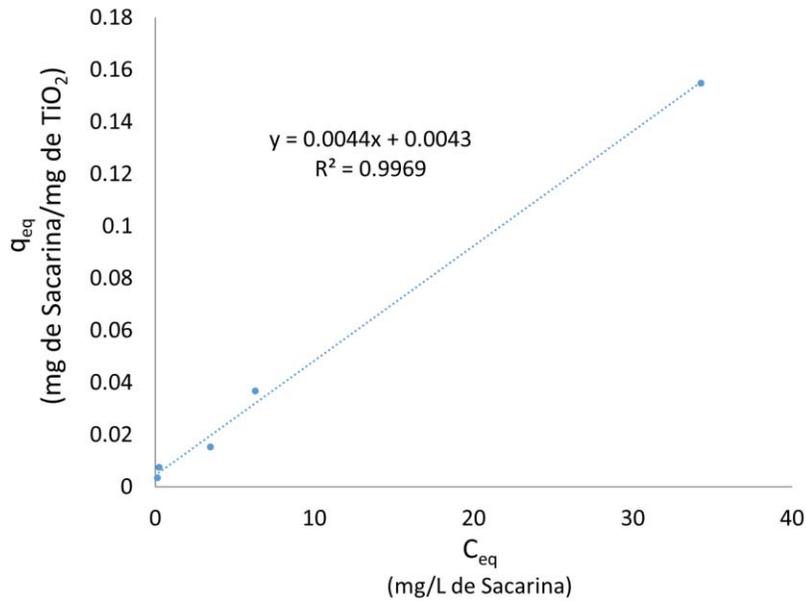


Figura 26. Adsorción de la Sacarina.

3.3 Resultados de la oxidación fotocatalítica en el simulador solar.

Las primeras pruebas fotocatalíticas evaluaron el efecto del TiO_2 en la degradación de sacarina a un pH neutro fijo. En las segundas pruebas se evaluó el efecto de persulfato de sodio a un pH neutro fijo. Las terceras pruebas consistieron en evaluar el efecto del pH sobre la degradación de sacarina en presencia del persulfato de sodio como oxidante. Las condiciones experimentales fueron de $70 W_{UVA}/m^2$ de irradiancia y una concentración inicial de sacarina de $10 \pm 1 mg/L$ en todos los casos.

Los resultados se expresaron en términos de energía acumulada utilizando la siguiente ecuación:

$$Q_{UV} = \frac{\theta \cdot G_{UV} \cdot A_r}{V_T} \quad (Ec. 16)$$

Dónde:

Q_{UV} Es la energía acumulada por unidad de volumen (kJ/L) incidente sobre el foto-reactor.

θ Es el tiempo transcurrido en la reacción (s)

G_{UVA} Es la irradiancia UVA (W/m^2)

A_r Es el área expuesta a la irradiancia (m^2)

V_T Es el volumen total en el sistema de reacción (L)

Los parámetros utilizados para obtener los resultados en términos de la energía acumulada se presentan en la Tabla 9:

Tabla 6. Parámetros para los cálculos de energía acumulada en el reactor fotocatalítico tubular de laboratorio.

Parámetro	Valor
Irradiancia UVA (G_{UV})	70 W/m ²
Volumen total (V_T)	1 L
Área irradiada (A_r)	0.0824 m ²

En el gráfico de la figura 27 se muestran los resultados de la oxidación fotocatalítica en la presencia de TiO_2 , en el cual, se observó un ligero aumento de la absorbancia al inicio de la reacción, al pasar los 20 min de irradiación ésta comenzó a descender y así lo hizo el tiempo remanente de la prueba, alcanzando finalmente una dosis de energía de 51.89 kJ_{UVA}/L a los 150 min de irradiación con un porcentaje de remoción del 51%.

Anteriormente en la fotólisis, se observó el mismo comportamiento de aumento en la absorbancia lo que indica que además de la sacarina existen otros compuestos intermediarios que se forman durante el proceso de oxidación fotocatalítica, por lo que es posible que exista una remoción de sacarina y de moléculas asociadas a la degradación de sacarina, las cuales son igualmente susceptibles a ser oxidadas finalmente hasta su forma más simple (CO_2 y H_2O).

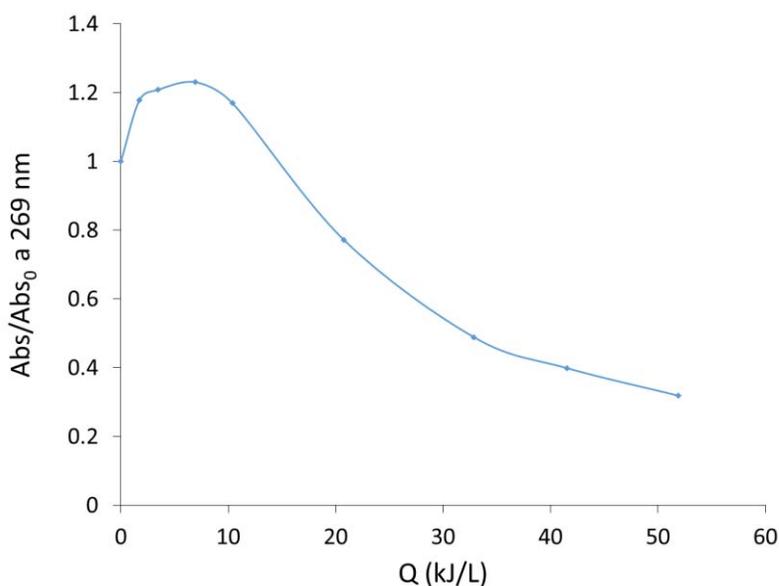


Figura 27. Oxidación de la Sacarina con TiO_2 e irradiancia UVA.

Se estudió también el *efecto de la presencia de persulfato*. El persulfato (de sodio en el presente estudio) es un agente oxidante que aumenta la velocidad de reacción fotocatalítica porque reduce la probabilidad de recombinación del par hueco-electrón fotogenerado, genera radicales hidroxilo adicionales y produce radicales SO_4^{\bullet} , también fuertemente oxidantes (Ecuaciones 13 y 14).

En los experimentos realizados se observó que a una mayor concentración inicial de persulfato la velocidad de reacción era mayor, tan es así que la única reacción que pudo seguirse, por la alta rapidez que se obtuvo en las otras pruebas, fue aquella efectuada con la mínima concentración de persulfato ($1 \times 10^{-3}M$).

En la figura 28 se muestra que transcurridos 30 min de reacción ya se había logrado un 87% de remoción; finalmente, tras 2 horas de reacción con $32 \text{ kJ}_{\text{UVA}}/\text{L}$, la degradación fue cercana a 100%. Así, se alcanzó la más alta remoción de sacarina y la mínima presencia de especies químicas absorbentes con la menor cantidad de persulfato inicial analizada.

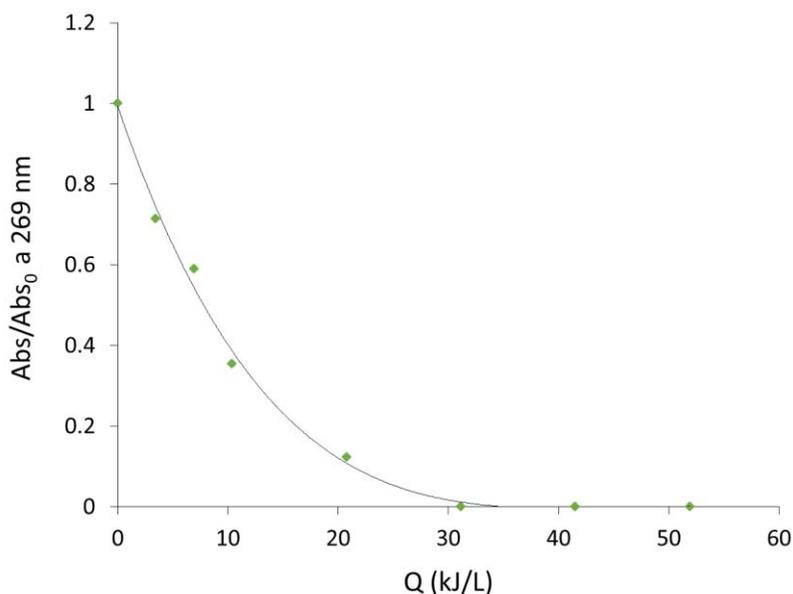


Figura 28. Resultados del efecto de persulfato en la oxidación de la Sacarina en función de la energía acumulada (Q).

A las reacciones con las soluciones de mayor concentración inicial de persulfato ($1 \times 10^{-2}M$ y $1 \times 10^{-1}M$) no se les pudo dar seguimiento cinético debido a que se observa un valor constante en la absorbancia al final de la oxidación de la sacarina, que fue alcanzado a los pocos

minutos de la reacción. Es posible que la degradación sea inmediata y el equipo solo detecte el persulfato, que en estos casos estuvo a altas concentraciones iniciales. No es probable que se hayan detectado compuestos intermedios ya que la absorbancia no disminuyó conforme avanzaba la reacción, como era de esperarse si se tuvieran subproductos que absorben a las longitudes de onda analizadas.

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

En la oxidación de la sacarina *con respecto al pH*, se obtuvieron los datos de la Tabla 7 y la figura 29.

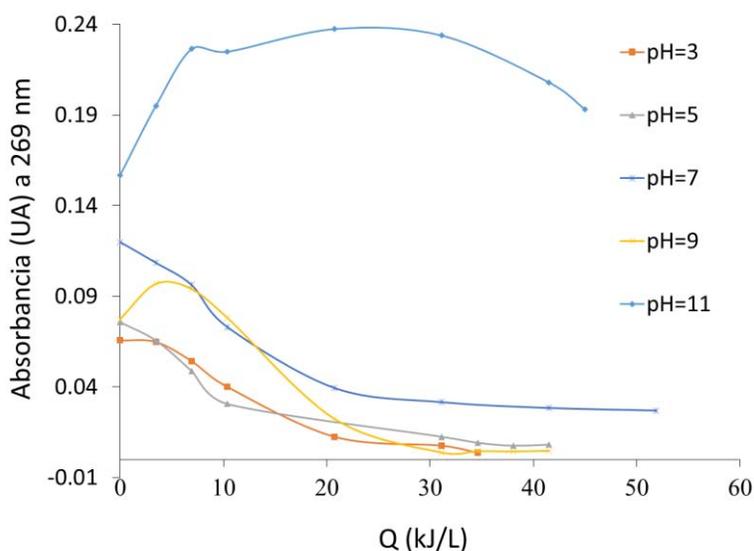


Figura 29. Resultados de la oxidación fotocatalítica de Sacarina variando el pH en función de la energía acumulada (Q).

Tabla 7. Oxidación de la sacarina con respecto al pH inicial.

pH	Remoción (%)
3	94.36
5	89.16
7	77.48
9	93.80
11	-23.13

En la sección 1.2.4 (página 26) se mencionaron las razones por las cuales el pH del medio puede afectar la eficiencia del catalizador. El PZC del TiO_2 es de 6.25, por lo que a valores pH inicial inferiores que este valor, las partículas de TiO_2 presentan carga positiva.

Durante las pruebas en las que se varió el pH del medio, éste se tuvo a diferentes distancias del PZC del TiO_2 . Como se muestra en los datos obtenidos de la Tabla 7 y la figura 29., a partir de un pH inicial de 7, la degradación es mayor conforme disminuye el pH; pero también se observa una degradación favorable al aumentar el pH hasta 9, en cambio, al trabajar con un pH aún más básico ($\text{pH} = 11$), la absorbancia tiene un comportamiento similar al que se observa en la fotólisis, con un 23% de incremento en la absorbancia al final de la prueba.

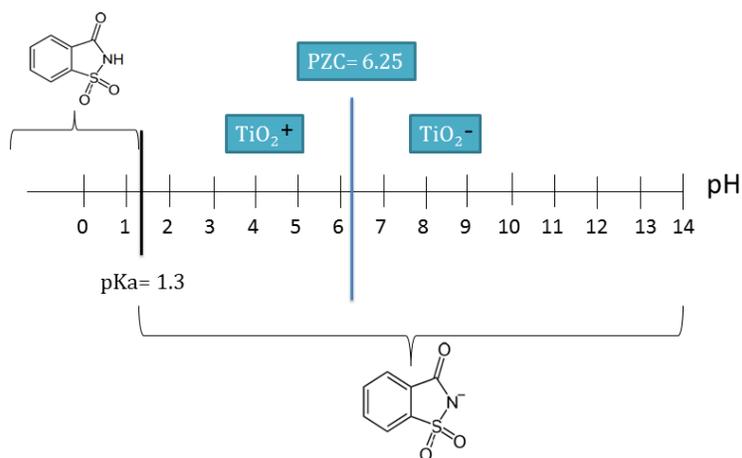


Figura 30. Representación de las zonas de predominio de la sacarina y la polarización del TiO_2 en la escala de pH.

La sacarina posee un valor de pKa igual a 1.3. A pH mayor que el pKa, la carga de la sacarina será negativa, por lo que entre un pH de 6.25 y 1.3 (figura 30) puede existir una atracción por diferencia de cargas entre el catalizador y la sacarina, favoreciendo la adsorción de la misma. Sin embargo, el pH más bajo al que se llegó en las pruebas fue de 3. Por lo que tuvimos a la sacarina con carga negativa durante todas las pruebas de oxidación fotocatalítica.

Aunque se esperaría una repulsión en las cargas, y por consiguiente que no existiera una degradación importante de sacarina, debe recordarse que los valores de pH básicos incrementan

la cantidad de radicales hidroxilos y esto en consecuencia aumenta la degradación de sacarina en forma catiónica, ello explica la mayor remoción.

En los resultados de la hidrólisis se comentó que bajo severas condiciones de trabajo podían producirse los productos ácido 2-sulfobenzoico y ácido 2-sulfamoilbenzoico (figura 18), que tienen un peso molecular inferior y una estructura molecular más simple que la sacarina. DeGarmo halló que, en soluciones de sacarina en buffer a diferentes rangos de pH con condiciones de temperatura ambiente fijas (20°C), existían cambios de absorbancia por hidrólisis de la sacarina, aunque también observó un mayor cambio por hidrólisis al aumentar de temperatura (figura 31). Por tanto, la destrucción fotocatalítica deberá ser mayor en conjunto con las especies orgánicas producidas por la hidrólisis (Lyn O'Brien-Nabors, 2001). Con excepción del pH= 11 en el que no ocurre una degradación, en cambio, se observa un incremento en la absorbancia, similar al comportamiento observado en la fotólisis.

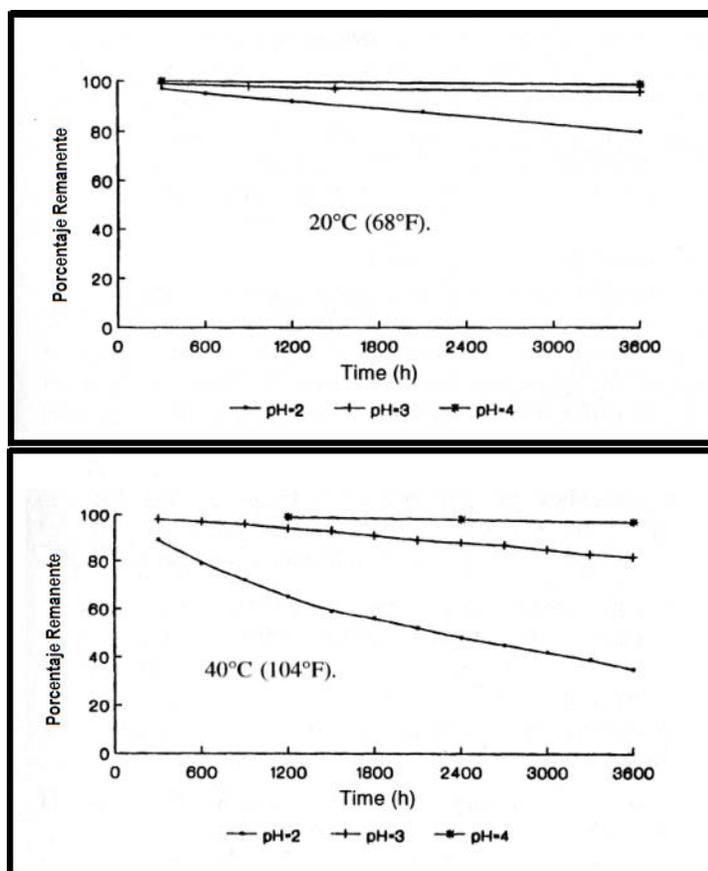


Figura 31. Hidrólisis de la sacarina a diferentes valores de pH y temperaturas (Lyn O'Brien-Nabors, 2001).

3.3.1 Cinética de las reacciones de fotocatalisis en el simulador solar

En esta parte del proyecto se realizó un análisis cinético de los resultados en las pruebas fotocatalíticas del simulador solar.

La cinética de reacción juega un papel muy importante en la aplicación del proceso de fotocatalisis heterogénea. Comúnmente, el mecanismo de una reacción fotocatalítica basada en catalizadores sólidos se representa a través de un mecanismo *Langmuir-Hinshelwood* (L-H) cuando una relación lineal es obtenida entre la velocidad de reacción y la concentración en la superficie del substrato en la solución.

Utilizando el modelo cinético del tipo L-H se puede determinar el valor de la constante cinética (k), así como también la constante de equilibrio de adsorción (K) de la sacarina sobre la superficie del fotocatalizador (TiO_2). Así, el modelo cinético de *Langmuir-Hinshelwood* permite describir la cinética del proceso fotocatalítico con la siguiente ecuación:

$$r = -\frac{dA}{dt} = -\frac{k \cdot KA}{1 + KA} \dots \quad (\text{Ecuación 17})$$

Donde

r expresa la velocidad de reacción (del inglés rate)

t es tiempo de reacción

K es la constante de equilibrio de adsorción del sustrato (en este caso sacarina), en la superficie del catalizador (TiO_2)

k es la constante cinética de la reacción

A es la absorbancia de la sacarina

Los gráficos de las pruebas fotocatalíticas realizadas en el simulador solar (absorbancia "Abs" contra la dosis de energía "Q") mostraron un buen ajuste a la ecuación exponencial (Ecuación 18), y a partir de éste se determinó la rapidez de reacción para las pruebas realizadas en el simulador solar (Ecuación 19) al derivar dicha ecuación con respecto a la dosis de energía Q:

$$y = \exp(a + bx + cx^2) \dots \quad (\text{Ec. 18})$$

$$-\frac{dy}{dx} = -(b + 2cx)(\exp(a + bx + cx^2)) \quad (\text{Ec. 19})$$

Con el modelo cinético de *Langmuir-Hinshelwood* de la ecuación 17 se realizaron los siguientes gráficos:

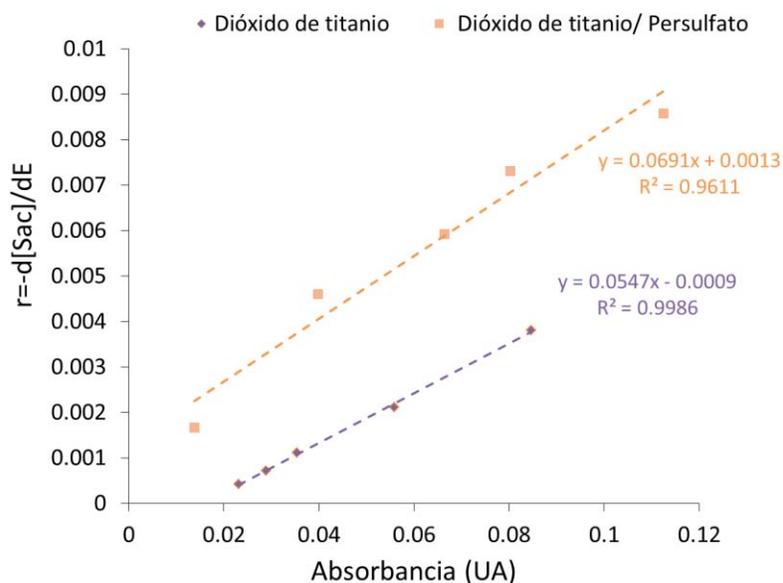


Figura 32. Rapidez de reacción de la fotocatalisis heterogénea graficada contra la absorbancia de las soluciones de sacarina con TiO_2 y con TiO_2/S_2O_8 .

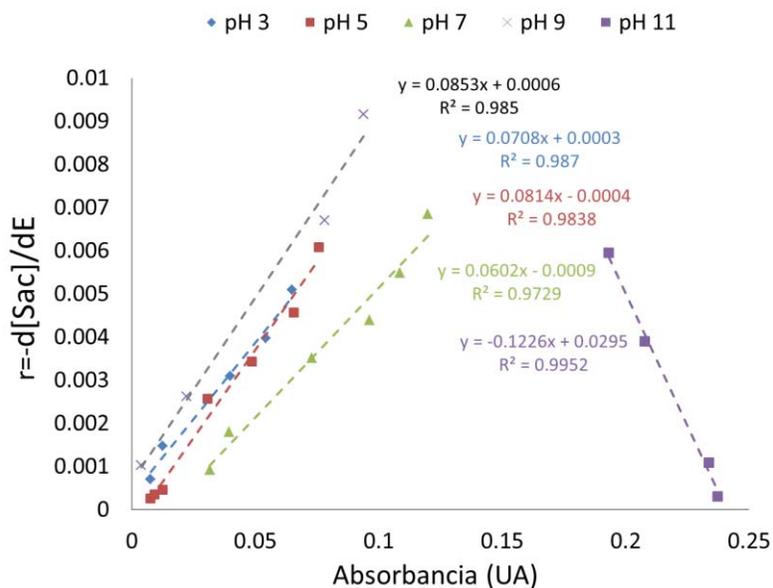


Figura 33. Rapidez de reacción por fotocatalisis heterogénea graficada contra la absorbancia de las soluciones de sacarina con TiO_2 y persulfato ($1 \times 10^{-3} M$) a diferentes valores de pH inicial.

Las figuras 32 y 33 muestran que los datos obtenidos experimentalmente, arrojan una línea recta, es decir presentan una correlación lineal, esto es, que en la fotocatalisis heterogénea de la sacarina su cinética obedece una expresión de velocidad de primer orden.

Las constantes de velocidad reacción L-H son útiles para comparar la velocidad de reacción bajo diferentes condiciones experimentales.

Cuando tenemos un mecanismo complejo; como es el caso, y existen dos órdenes de reacción que no se pueden despreciar, lo llamamos orden fraccionario de orden complejo. Para estos casos se describe a los sistemas a partir de la ecuación logarítmica (Ec. 20) que nos permite evaluar la constante de rapidez de reacción k .

$$\log r = \log k + n \log [A] \quad (\text{Ec. 20})$$

Si se grafica $\log r$ como función de $\log[A]$, la ordenada al origen es $\log k$ y la pendiente de la línea es n :

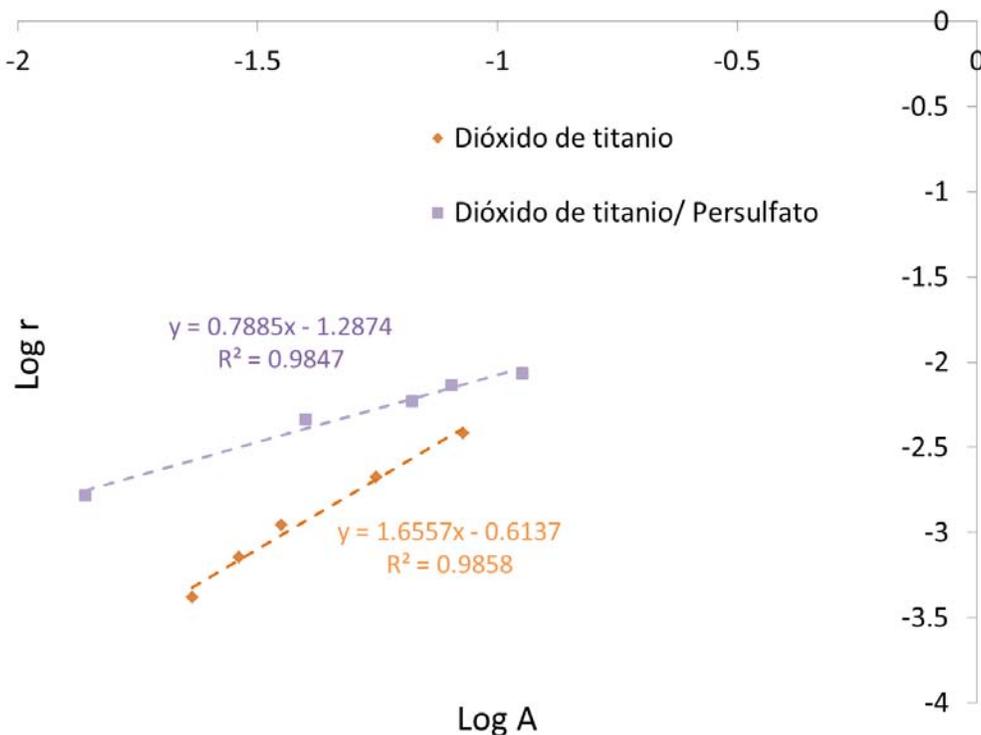


Figura 34. Constante de reacción k , en la fotocatalisis heterogénea de sacarina con TiO_2 y con TiO_2 más el agente oxidante persulfato ($1 \times 10^{-3} \text{M}$).

En la oxidación de sacarina con TiO_2 se obtuvo una constante de $k= 0.2760$. En la oxidación con TiO_2 y con S_2O_8 la constante que se obtuvo fue $k= 0.5413$. En la tabla 8, se pueden apreciar los valores de las constantes y las eficiencias obtenidas experimentalmente para ambas reacciones. En esta tabla se ve que la constante de rapidez más baja coincidió con el porcentaje de degradación más alto. Esto quiere decir que la rapidez de la reacción es más lenta cuando se agrega persulfato pero se obtiene una eficiencia mucho mayor bajo las condiciones de 0.01 g/L de TiO_2 con $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ de S_2O_8 , se logró una remoción del 87% de sacarina con una $k= 0.2760$.

Tabla 8. Constantes de rapidez de reacción en la fotocatalisis heterogénea de sacarina con TiO_2 y con TiO_2 más el agente oxidante persulfato ($1 \times 10^{-3} \text{ M}$).

Fotocatálisis heterogénea	K	Eficiencias (%)
con TiO_2	0.5413	51
con TiO_2 y S_2O_8	0.2760	87

En las pruebas para el efecto del pH sobre la fotocatalisis heterogénea se determinó la rapidez de reacción con los datos registrados en el descenso de la absorbancia, debido a que existen dos fases en la reacción global que son la formación de subproductos intermediarios y la degradación de sacarina y subproductos (descenso de la absorbancia).

En la figura 33 se observa que del pH 3 al 9 las líneas tienen una pendiente positiva, pero en el caso del pH en 11 se observa una pendiente negativa, este grafico es característico de cinéticas con envenenamiento catalítico por parte de sustrato, en cuyo caso la rapidez disminuye bajo esta condición, esto puede ocurrir cuando hay un bloqueo de los sitios activos o debido a una alteración en la adsorción de las especies por un efecto eléctrico (Forzatti *et al.*, 1999), este comportamiento de la rapidez a pH 11 no se encontró reportada, por lo que se recomienda solo trabajar en un rango de pH de 3 a 9.

En la figura 35 y la tabla 9 se presenta los resultados para determinar las constantes de rapidez en las pruebas del efecto del pH sobre la fotocatalisis. Las constantes más pequeñas coincidieron con el más alto porcentaje de remoción que fueron a pH 3 $k=0.2709$ y pH 9 $k=0.2424$ -, mientras que la constante más alta corresponde a pH 5 con una constante de $k=0.5259$ y con una remoción del 89.16%. A pH 7 se obtuvo una constante de $k= 0.3866$ con 77.48% de remoción. Estos resultados coinciden con los observados en la figura 34 y la tabla 9, mostrando que pese a

que exista una alta rapidez de la reacción la remoción va a ser menor que en una reacción donde la rapidez sea más lenta. Siendo que los mejores resultados en términos de remoción corresponden un pH 3 con una remoción del 94.36% de sacarina a 0.01 g/L de TiO_2 con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de S_2O_8 , seguida por el pH 9 con una remoción del 93.8 % bajo las mismas condiciones.

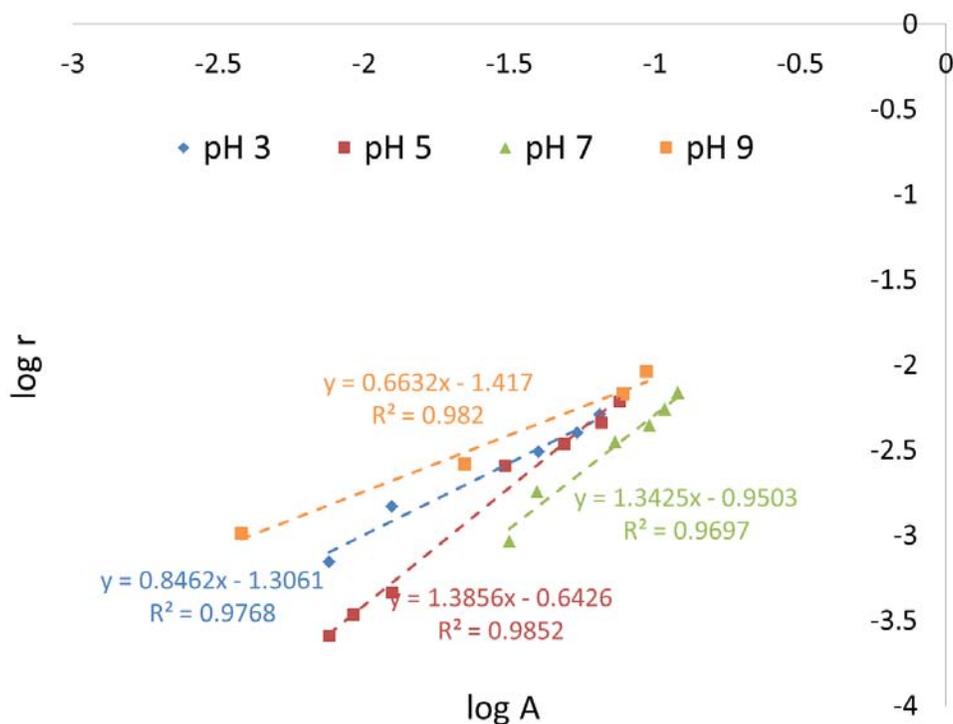


Figura 35. Determinación de las constantes de rapidez de reacción k en la fotocatalisis heterogénea de sacarina con TiO_2 y persulfato ($1 \times 10^{-3} \text{M}$) a diferentes valores de pH inicial.

Tabla 9. Constantes de rapidez de reacción en la fotocatalisis heterogénea de sacarina con TiO_2 y persulfato ($1 \times 10^{-3} \text{M}$) a diferentes pH's (3, 5, 7 y 9).

pH	k	Eficiencias (%)
3	0.2709	94.36
5	0.5259	89.16
7	0.3866	77.48
9	0.2424	93.80

3.4 Resultados de la oxidación fotocatalítica en el reactor solar tipo CCP.

Para aprovechar el uso de la radiación UV solar en el proceso de fotocatalisis heterogénea con TiO_2 se hizo uso del reactor solar de tipo colector de canal parabólico CCP (Anexo II, pagina 89).

Para conocer la energía acumulada en el reactor se utilizaron los datos UV obtenidos tanto del “Programa de Estaciones Meteorológicas del Bachillerato Universitario correspondiente al CCH Sur” y experimentalmente mediante un radiómetro YK35UV de Lutron). El periodo de trabajo fue entre los meses de mayo a agosto del año 2014; durante este periodo la radiación UVA disponible tuvo variaciones debido a las condiciones de ausencia o presencia de nubes, que se presentaron en los días de trabajo.

En el anexo V se presentan gráficamente los datos de irradiancia UVA (W/m^2) frente la hora local (hh:mm), para los días en que se trabajó con el reactor solar tipo CCP.

De acuerdo con las condiciones de sol durante el transcurso del día en cada prueba se utilizó la ecuación correspondiente:

a) Condiciones soleadas:

$$\frac{Q_{UVA}}{V_T} = G_{UV} \cdot \frac{A_{espejo}}{A_{tubo}} \cdot \bar{R} \cdot E_{fg} \cdot V_T^{-1} \quad (\text{Ec. 21})$$

Dónde:

Q_{UVA} Es la energía acumulada por unidad de volumen (kJ) incidente sobre el foto-reactor.

G_{UV} Es la irradiación UVA acumulada (integrada) correspondiente al tiempo en que se tomó la muestra (kJ/m^2)

$A_{espejo} = (\text{Ancho} \cdot \text{Apertura} \cdot \#\text{espejos}) (\text{m}^2)$

$A_{tubo} = (2\pi r \cdot \text{Ancho} \cdot \#\text{espejos}) (\text{m}^2)$

V_T^{-1} Es el volumen total (L)

$\bar{R} \cdot E_{fg}$ Es la eficiencia óptica promedio (Almanza *et al.*, 2003)

b) Condiciones nubladas:

$$\frac{Q_{UVA}}{V_T} = \frac{G_{UV}}{V_T} \quad (\text{Ec. 22})$$

G_{UV} Es la irradiación UVA correspondiente al tiempo en que se irradió la muestra con respecto a una hora (kJ/m^2)

V_T es el volumen total (L)

Los parámetros utilizados para realizar los cálculos para tener los resultados en términos de la energía acumulada se presentan en la Tabla 10:

Tabla 10. Parámetros para los cálculos de energía acumulada en el Concentrador de Canal Parabólico (CCP).

Parámetro	Valor
Volumen total (V_T)	30 L
Área del tubo (A_{tubo})	0.8237 m^2
Área del espejo (A_{espejo})	34.776 m^2
A_{espejo}/A_{tubo}	42.2192
Eficiencia óptica promedio ($\bar{R} \cdot E_{fg}$)	0.2432

3.4.1 Pruebas en el reactor solar tipo colector de canal parabólico CCP

Con respecto a los resultados obtenidos en las pruebas realizadas en el simulador solar se establecieron las pruebas a realizar en el reactor solar tipo CCP para confirmar que estos fueran reproducibles en un sistema piloto:

- 1) Evaluación del efecto de TiO_2 en la degradación de sacarina.
- 2) Evaluación del efecto del pH sobre la degradación de sacarina en presencia del persulfato de sodio como oxidante.
- 3) Evaluación del efecto de persulfato de sodio sobre la degradación de sacarina. La concentración inicial de sacarina fue también de $10 \pm 1\text{mg/L}$ para todas las pruebas.

En la primera prueba realizada en el reactor solar tipo CCP se realizó la *oxidación fotocatalítica con TiO_2* a un pH neutro inicial (Figura 36). El comportamiento de los datos obtenidos en el gráfico de la figura 36 fue una reacción de oxidación inmediata, a diferencia de la misma prueba en el simulador solar (Figura 27) que tiene una oxidación más lenta.

Al final de la reacción en el simulador solar se obtuvo un porcentaje de remoción de 51%. En tanto, para el reactor fotocatalítico solar CCP, el porcentaje de remoción fue de 68.1% con una

dosis de energía 51.9 kJ_{JVA}/L, a pesar de que la dosis de energía fue menor durante esta reacción, el factor de concentración en un reactor solar de tipo CCP influyó en la remoción, pues éste es mayor a 1, por lo cual se tiene un mejor aprovechamiento de la radiación solar que el simulador solar, cuya concentración geométrica es de 1.

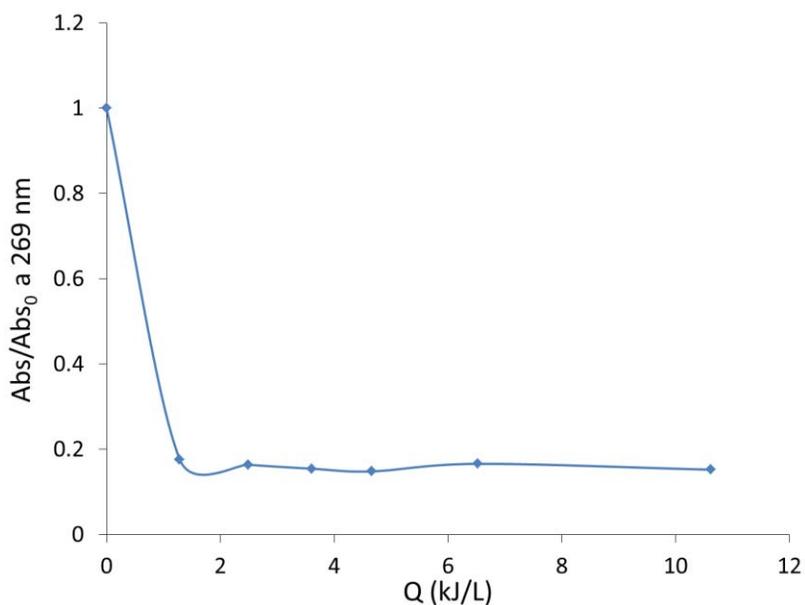


Figura 36. Resultados del efecto del TiO₂ en la degradación de sacarina en el CCP en función de la energía acumulada (Q).

En la segunda prueba se realizó la fotocatalisis heterogénea bajo el *mejor pH inicial de las pruebas en el simulador solar*. En las pruebas con variación de pH realizadas en el simulador solar se obtuvo una mejor oxidación al disminuir el pH, siendo que a pH = 3 se tuvieron los mejores resultados. Por ello, en el reactor solar solo se hicieron pruebas a pH 3 y 7. Se utilizó el agente oxidante persulfato a una concentración de 1×10^{-3} M.

En la figura 37 se evidencia una mejor degradación a pH 3 que a pH 7. Debemos considerar en la forma de ambos gráficos que hubo disminución de la absorbancia, pero los cambios en la energía fueron diferentes debido a la diferencia en las irradiancias causada por las condiciones climatológicas de los días de trabajo.

Durante las pruebas en el simulador solar se utilizó un refrigerante que mantuvo el control de la temperatura, por tanto, el único factor que intervino fue la variación de pH, puesto que las

concentraciones de los reactivos se mantuvieron constantes (10 ppm de sacarina y 1×10^{-3} M de persulfato); para este caso debemos considerar a la temperatura durante las pruebas en el reactor solar, la cual puede alcanzar hasta de 60°C o más. En la figura 31 se presentaron los experimentos hechos por DeGarmo (1952) en los que tanto el pH como la temperatura resultaron ser condiciones que se suman, aumentando los cambios por hidrólisis de la sacarina. Sin embargo, Herrmann (2005) indica que la temperatura no debe ser por arriba de los 80°C pues la adsorción de contaminantes en el catalizador disminuye. En los días que se presentó un clima de cielo soleado, la temperatura del agua aumentó rápidamente acercándose a los 100°C a lo largo de las pruebas.

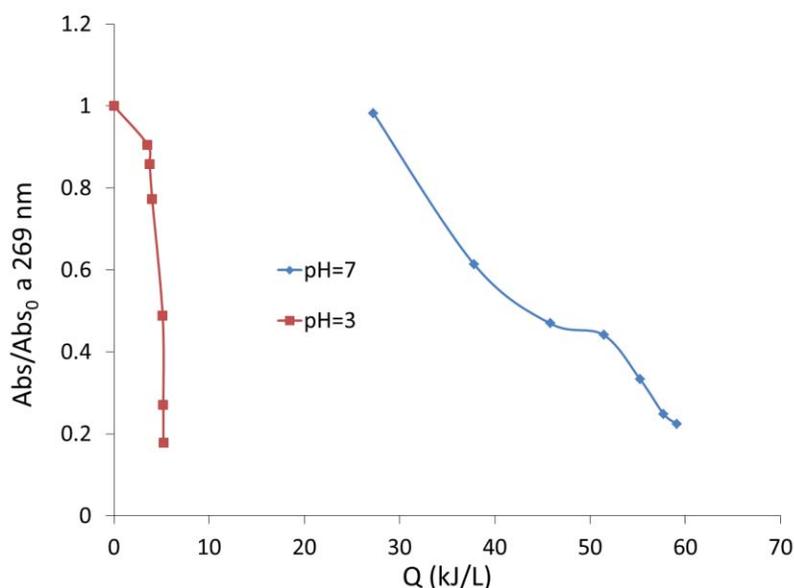


Figura 37. Resultados del efecto del pH en la degradación de sacarina en el CCP en función de la energía acumulada (Q).

En la figura 38 y la tabla 11 se comparan los porcentajes de variación en la absorbancia para las pruebas realizadas en el reactor solar tipo CCP y en el simulador solar. A pH de 7, la dosis de energía en el reactor solar tipo CCP tiene casi el mismo comportamiento que en el reactor solar, el porcentaje de variación final de la reacción es casi el mismo en ambas pruebas. A pH 3 el comportamiento en el reactor solar tipo CCP tuvo una menor eficiencia que en el simulador solar, considerando que se tuvo una dosis de energía menor a los $10 \text{ kJ}_{\text{UVA}}/\text{L}$, hasta el final de la reacción, y su porcentaje de variación fue menor en el reactor tipo CCP que en el simulador. Sin embargo, el porcentaje final de cambio a pH 3 que es del 82.1 % se mantiene ligeramente por encima del

obtenido a pH 7 que es de 77.6%; confirmando una mayor eficiencia en la oxidación de al sacarina a pH= 3.

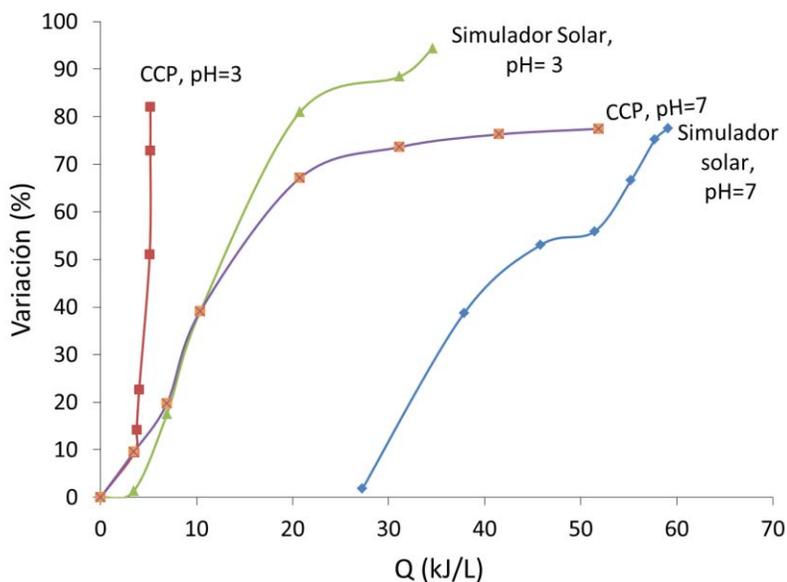


Figura 38. Porcentaje de variación de la absorbancia en función de la dosis de energía para el estudio del mejor pH inicial en la degradación de sacarina en el CCP

Tabla 11. Porcentajes de oxidación de la sacarina variando el pH en el reactor solar tipo CCP y el simulador solar.

pH	Variación final (%)	
	CCP	Simulador solar
7	77.6	77.5
3	82.1	94.4

El efecto del persulfato de sodio, determinado en el simulador solar, mostró que la mejor concentración inicial es de 1×10^{-3} M, o posiblemente menor, ya que a concentraciones mayores el exceso de persulfato impedía observar los resultados en la oxidación de sacarina. Para esta tercer prueba se realizaron nuevamente tres experimentos con persulfato de sodio, variando su concentración inicial (1×10^{-3} M, 5×10^{-3} M y 5×10^{-4} M) e incluyendo la mejor concentración de trabajo hallada anteriormente con el propósito de asegurar. El pH inicial se fijó en 3.

En el gráfico de la figura 39 se observan comportamientos de descenso en la absorbancia pero los cambios de irradiancia fueron bajos debido a los días nublados en que se trabajó, a pesar de esto, podemos ver que en los tres casos hubo oxidación eficiente de la sacarina.

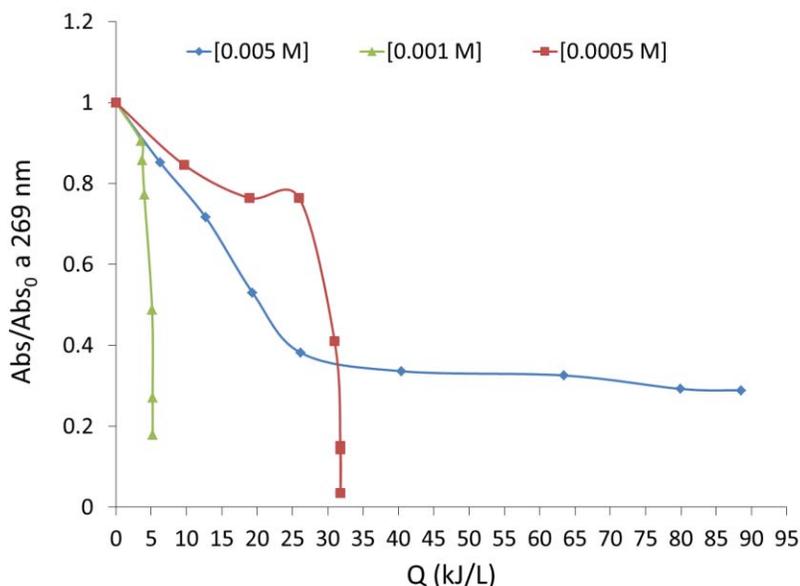


Figura 39. Resultados de la variación en la concentración de persulfato en la oxidación fotocatalítica de sacarina en el CCP.

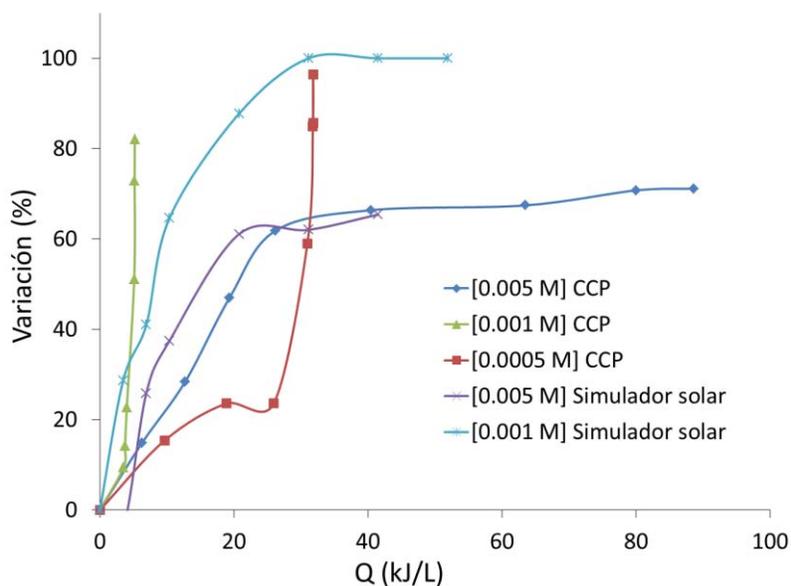


Figura 40. Variación de la absorbancia en función de la dosis de energía para el estudio de la mejor concentración de persulfato en la degradación de sacarina en el CCP.

En la figura 40 se presentan los porcentajes de variación de la absorbancia en las pruebas realizadas en el simulador solar y en el reactor solar tipo CCP. En esta misma se aprecia que a una concentración de persulfato de 0.005 M existe un comportamiento similar con respecto a la dosis de energía, con la excepción de que la eficiencia de la reacción en el simulador solar no fue mayor al recibir 50 kJ_{UVA}/L. La variación final (tabla 12) a esta concentración fue 71.1% en el CCP y 65.4% en el simulador solar. Esta pequeña diferencia en el porcentaje se debe a que en el CCP se alcanzó una dosis de energía más alta que en el simulador. Al emplear una concentración de persulfato de 0.001 M, en la figura 40 se observa que no hubo cambios en la dosis de energía mayores a 10 kJ_{UVA}/L, mientras que en el simulador se observó una mayor dosis de energía, por lo que alcanzó un porcentaje de remoción final hasta del 100%, mientras que en el CCP se tuvo solo 82.1%, que considerando la baja dosis de energía, fue un alto rendimiento del proceso a pesar de las condiciones del clima.

Tabla 12. Comparación de los porcentajes de oxidación de la sacarina variando la mejor concentración de persulfato en el reactor solar tipo CCP y el simulador solar.

Concentración de Persulfato [M]	Variación final %	
	CCP	Solar Box
0.005	71.1	65.4
0.001	82.1	100.0
0.0005	85.7	----

Finalmente en la tabla 13 se presentan los principales parámetros y resultados obtenidos en los dos sistemas con los que se trabajó, comparando el porcentaje de remoción con respecto a las diferentes condiciones para cada sistema. Los porcentajes de remoción en el CCP son aproximados a los porcentajes de remoción obtenidos en el simulador solar a pesar de que los niveles de energía en su mayoría fueron menores a 70 kJ/L, que es la dosis de energía empleada en el simulador. En el CCP el mejor porcentaje de remoción obtenido fue del 86% a pH 3 y con una concentración de persulfato 5×10^{-3} y considerando que fue la prueba con la dosis de energía más alta de 88.5 kJ_{UVA}/L. En el simulador solar la mejor remoción fue del 94% con una concentración de 1×10^{-3} a pH 3 y pH 9. Para ambos sistemas las condiciones ideales que permitieron una remoción más alta fue la combinación de persulfato y pH 3. No se hicieron pruebas en el CCP a pH 9 por lo que no se asegura que se tenga el mismo resultado presentado en el simulador solar.

Tabla 13. Parámetros y resultados de los diferentes sistemas de reacción.

Fotocatalizador	Agente oxidante	pH	CCP		Simulador solar	
			Dosis de energía	Remoción	Dosis de energía	Remoción
TiO ₂ (g/L)	S ₂ O ₈					
	(M)					
0.1	----	7	51.9	68	70	44
0.1	1x10 ⁻³		59.1	78		77
0.1		5	----	----		89
0.1		9	----	----		94
0.1		3	5.1978	82		94
0.1	5x10 ⁻³		88.5647	86		----
0.1	5x10 ⁻⁴		31.7987	71	----	----

3.5 Caracterización del dióxido de titanio

La caracterización de TiO₂ juega un papel importante para la fotocatalisis heterogénea pues brinda información sobre la estructura cristalina, la morfología y otros datos fisicoquímicos de interés en la aplicación. Las características del fotocatalizador influirán en la eficiencia global del proceso.

En el uso de fotocatalizadores debe considerarse aspectos como:

1. El área superficial expuesta a la solución, para garantizar velocidades razonables en el proceso.
2. Una distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica de las partículas y ausencia de porosidad interna.
3. Conocer la composición del catalizador puede evitar el posible envenenamiento del catalizador

Para conocer la composición cristalográfica del catalizador TiO₂ Degussa P-25, éste se analizó por Difracción de Rayos X (XRD) en un difractómetro modelo D500 de la marca Siemens. Este estudio fue llevado a cabo en el Laboratorio de Difracción de rayos X de la FES Cuautitlán, UNAM.

Se realizó también una micrografía por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM), siendo que ésta es una técnica que sirve para analizar la morfología de

materiales sólidos con una resolución de hasta 1 nm. El análisis se realizó con el equipo JSM 7600 F, la resolución nominal del equipo fue de 1 nm lo cual permite estudiar características del material a una escala muy pequeña. Este microscopio cuenta con la técnica de Espectroscopia de Dispersión de Energía (EDS) que sirve para hacer análisis elemental de la muestra para detectar elementos químicos con número atómico mayor que 4 de manera cuantitativa. El microscopio se localiza en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

En el trabajo se caracterizó el TiO₂ Degussa P25 que se analizó por difracción de Rayos X (XRD). En la Figura 41 se aprecian los picos característicos de rutilo y anatasa en la muestra analizada. El patrón de difracción indica una mezcla de anatasa y rutilo, ya que aparecen dos picos de intensidad máxima reflejada en los ángulos típicos de la anatasa y del rutilo respectivamente. Las fracciones de anatasa y rutilo obtenidas del difractograma con el software Match! son 79.9 y 20.1 %. La anatasa es la forma cristalina con mejores propiedades fotocatalíticas y esto ha sido atribuido, entre otras razones, a la mayor capacidad de foto adsorción de la anatasa por oxígeno molecular y sus formas ionizadas y a su baja rapidez relativa de recombinación pares hueco-electrón (Blanco *et al.*; 2001). En la sección 1.2.2 (página 22) se menciona que la combinación de estas dos formas cristalinas presenta una mayor actividad catalítica.

A partir de la Ecuación de Scherrer (Ecuación 23) se obtuvo el diámetro de partícula para el TiO₂, de 25.5 nm para anatasa y de 39.9 nm para rutilo.

$$D_p = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (Ec. 23)$$

Donde;

K Es la constante de Scherrer que tiene un valor de 0.9

λ Longitud de onda de XRD de 0.15406 nm

β Ancho de pico a $h_{m\acute{a}x}/2$

θ Posición del pico

La FESEM permitió conocer el tamaño y forma de las partículas que componen la muestra utilizada. En la figura 42 se observa una diversidad muy amplia de tamaños en la muestra, apareciendo partículas no esféricas (ovaladas e irregulares) cuyo tamaño osciló entre 20 y 40 nm, con tamaño promedio de 31 nm. Por medio del análisis EDS se encontró un porcentaje atómico de 76.31 de oxígeno y 23.68 de titanio, con un exceso de oxígeno, que se puede justificar por el adhesivo empleado para fijar el porta-muestras al FESEM que contenía la muestra de TiO_2 . Se verifica que no hay impurezas como Na, K o Cl en cantidad importante, pues son especies que causan envenenamiento del catalizador.

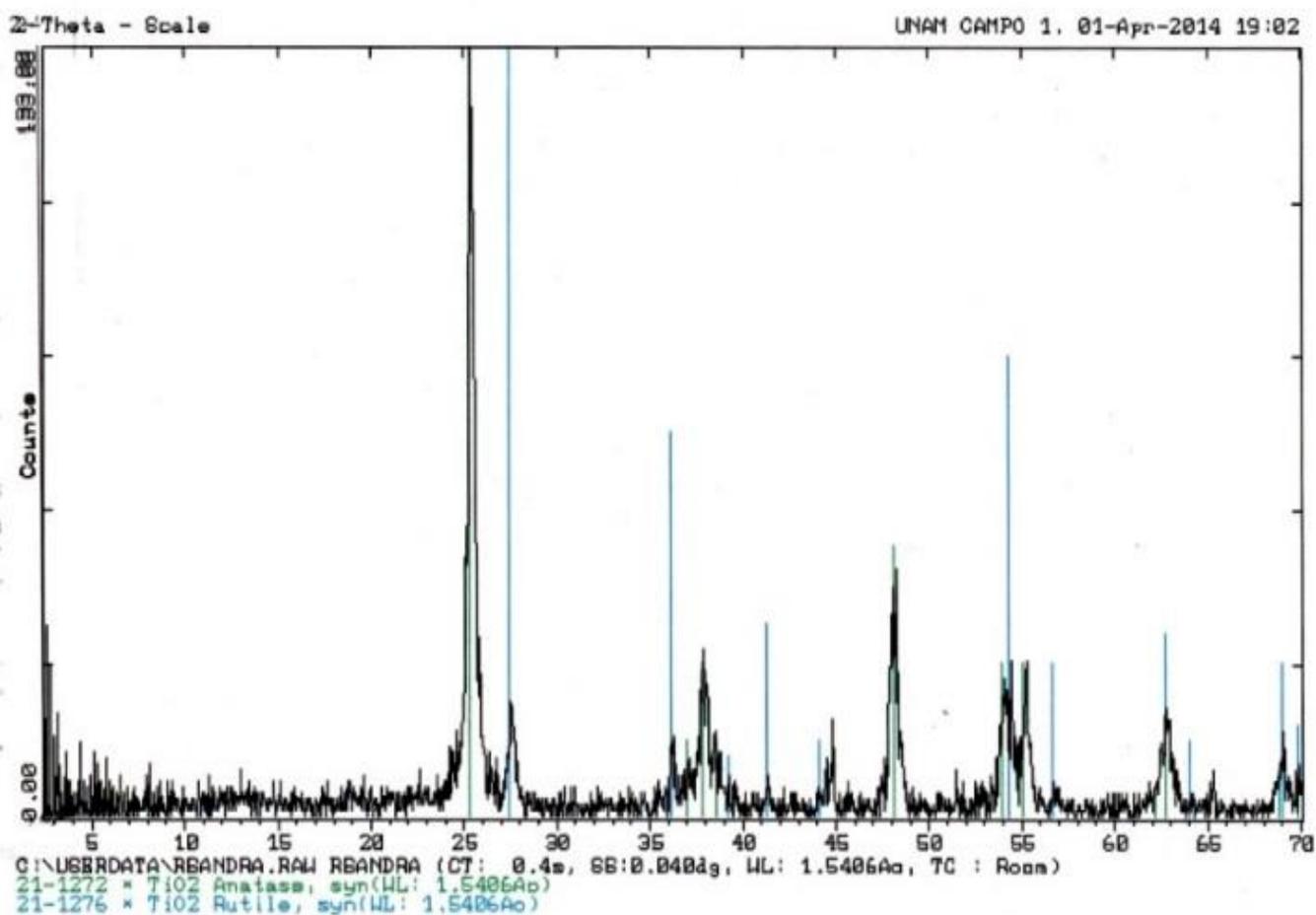


Figura 41. Difractograma de rayos X de TiO_2 Degussa P-25

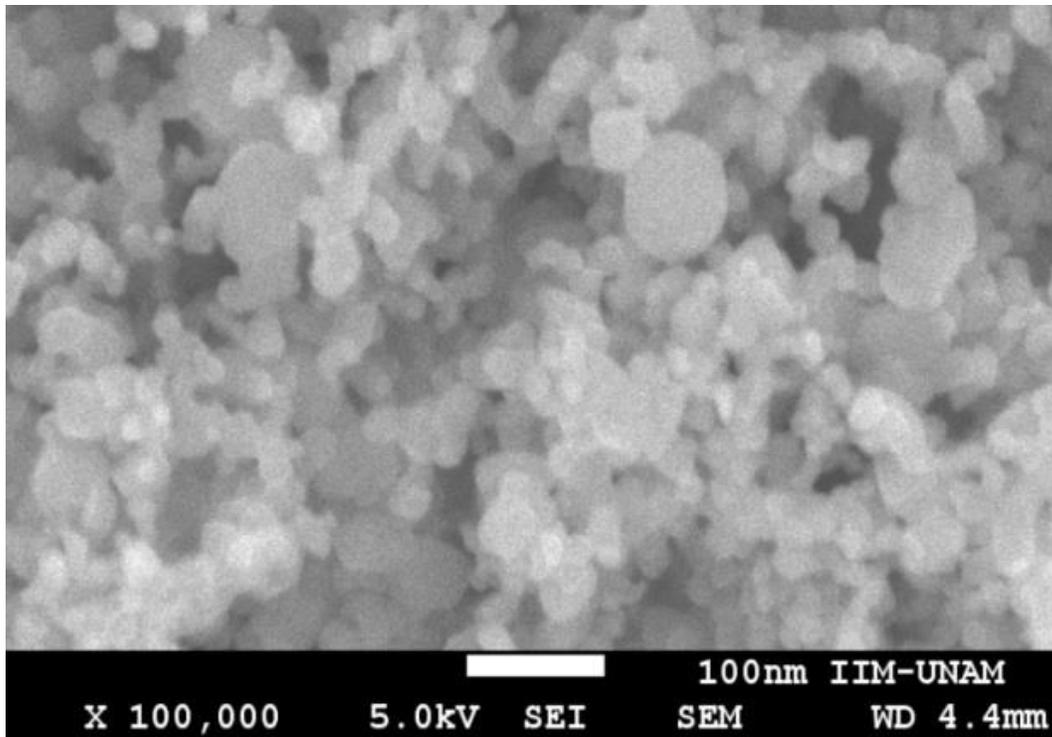


Figura 42. FESEM de TiO₂ Degussa P25 en 100,000 X.

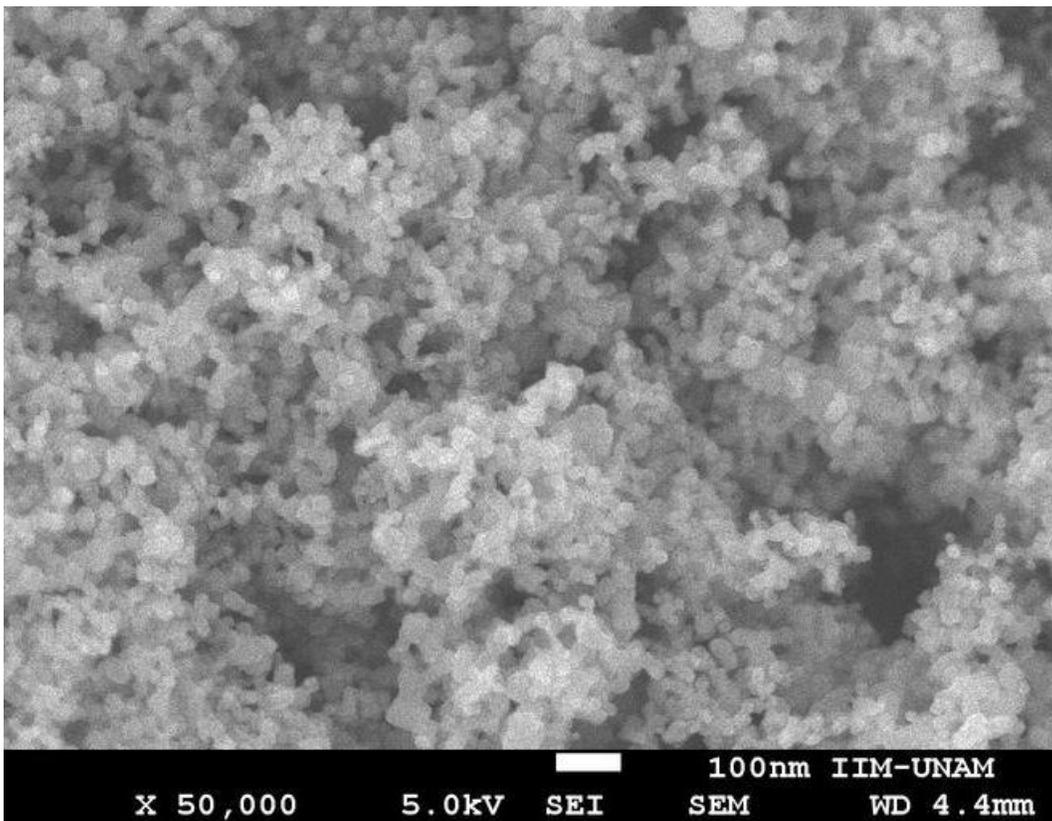


Figura 43. FESEM de TiO₂ Degussa P25 en 50,000 X.

Capítulo 4

Conclusiones

Mediante las pruebas a las que se sometió la sacarina; hidrólisis, termólisis y fotólisis, se demostró que la sacarina es un compuesto resistente y se requiere de condiciones específicas para su remoción. Sin embargo, en la fotocatalisis heterogénea se debe considerar la posible formación de subproductos de hidrólisis de la sacarina por las condiciones de temperatura y pH que se puedan manejar en el proceso.

Mediante la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 se logró oxidar la sacarina y subproductos a un porcentaje importante, tanto en el simulador solar como en el CCP.

La concentración inicial de persulfato es determinante en el incremento de la eficiencia de la oxidación por fotocatalisis; sin embargo, su uso produce una reacción más lenta de acuerdo a las constantes de rapidez de reacción (k). También se demostró que el pH afecta la degradación de sacarina y su rapidez aun cuando se cumplan las condiciones anteriores (Concentración de TiO_2 y S_2O_8).

Las condiciones óptimas que permitieron una mayor degradación de sacarina en el simulador solar y el CCP fueron en presencia de persulfato (1×10^{-3} M) a pH de 3 con 0.1g/L de TiO_2 (Degussa P-25) en suspensión, alcanzando una remoción del 94.36% en el simulador solar y 82.1% en el reactor CCP. La combinación de estas dos condiciones experimentales; pH y concentración de persulfato, son las mejores en la remoción de sacarina acuosa. Siendo que el uso

El TiO_2 en suspensión tiene actividad fotocatalítica importante tanto en el simulador solar como en el reactor solar CCP en la oxidación de la sacarina. Además se verificó que las partículas de TiO_2 tienen dimensiones nanométricas y están constituidas por las fases anatasa (79.9%) y rutilo (20.1%).

Los resultados en el CCP demuestran que la radiación UV tiene una aplicación importante que es la desintoxicación fotocatalítica. El uso de reactores solares provee de la radiación natural, evitando el alto costo en el tratamiento de grandes volúmenes de agua.

Recomendaciones

- Utilizar técnicas analíticas que nos permitan caracterizar los subproductos finales en las pruebas realizadas nos darían una mejor conclusión acerca de la eficiencia del proceso y descartar la posible formación de subproductos tóxicos o bioacumulables; esto también permitiría comprobar si existe la participación de la hidrólisis en los procesos de oxidación realizados.
- Aunque se encontró una alta remoción de la sacarina, el espectrofotómetro ofrece resultados limitados debido a que la absorbancia mínima que puede determinarse experimentalmente (0.001) solo permite estimar concentraciones en mg/L, siendo necesaria una técnica como HPLC acoplada a MS para soportar ampliamente esta conclusión.
- Otras pruebas que podrían realizarse en el estudio de la fotocatalisis heterogénea para la sacarina acuosa es el manejo de pH's ácidos, por debajo del pKa de la sacarina (pH=2 y 1), en donde la sacarina ácida predomina. Aunque se concluyó que los mejores resultados se presentaron a pH ácido, para el tratamiento de aguas residuales se recomienda manejar pH's básicos, que también presentaron resultados favorables en la remoción por fotocatalisis heterogénea de sacarina en un rango de 8 a 9, pues a pH's más básicos el comportamiento aparenta un posible envenenamiento de la fotocatalisis.
- Para llevar a cabo procesos de fotocatalisis en el reactor CCP solar con alto rendimiento se deben considerar días mayormente soleados, evitando en lo posible las condiciones atmosféricas que puedan absorber o desviar la irradiación solar (nubes).
- Se recomienda usar también el reactor tipo CPC, ya que este hace uso tanto de la irradiación directa como la difusa.
- Se puede utilizar el TiO_2 y otros fotocatalizadores en forma de películas, esto evita la posterior separación al tratamiento y su recuperación en condiciones óptimas que permitan la reutilización del catalizador.
- Para garantizar el grado de oxidación de la sacarina en las pruebas de fotocatalisis heterogénea se recomienda realizar un análisis COT (carbón orgánico total).

ANEXOS

A.I Reactivos

Sacarina sódica

La sacarina (1,1-dióxido 1,2-benziso-tiazol-3(2H)-ona) es un compuesto orgánico que se utiliza como un agente edulcorante no nutritivo. Una de las formas disponibles de este edulcorante es la sacarina sódica, siendo comúnmente la más usada debido a su alta solubilidad, estabilidad ambiental y bajo costo (tabla 5 de la sección 1.3.3.1, página 43).

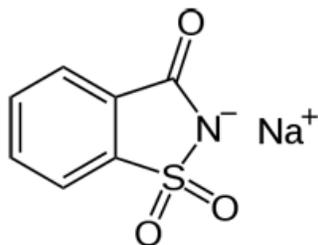


Figura A1. Estructura molecular de la sacarina sódica.

Se utilizó sacarina sódica BP/USP25 de la marca Baker con pureza de 99.09% para realizar los experimentos, sin mayor purificación que la presentada en el producto inicial.

Dióxido de titanio

El fotocatalizador empleado en este estudio es el dióxido de titanio (TiO₂), principalmente por sus buenas propiedades como catalizador en los procesos de fotocatálisis heterogénea para remoción de contaminantes persistentes en aguas, su bajo costo, su estabilidad ambiental y ante la radiación solar y su relativa inocuidad al ser humano y al ambiente. En este trabajo se utilizó dióxido de titanio Degussa P-25 de la marca Aeroxide (Figura A2).

Tabla A1. Propiedades físicas del dióxido de titanio Degussa P-25 (Herrera, 2014).

Propiedad	Valor
CAS-RN	13463-67-7
Densidad	3.5 g/cm ³
Energía de ancho de banda	3.2 eV
Constante dieléctrica relativa	10
Índice de refracción (Rutilo/Anatasa)	3.87/2.3-3
Tamaño medio de la partícula (TEM)	20-40 nm
Proporción Anatasa:Rutilo	80-70 : 20-30



Figura A2. Dióxido de titanio Degussa P-25 utilizado en este trabajo.

El dióxido de titanio producido por Degussa bajo el nombre comercial de P25 es el catalizador no soportado más empleado en las investigaciones de fotocatalisis heterogénea ya que, hasta ahora, ha mostrado una mayor efectividad, su costo es bajo, es comercialmente disponible, tiene tamaño nanométrico y contiene las fases cristalinas anatasa y rutilo en una proporción tal que su actividad fotocatalítica es importante. Sin embargo, posee un área superficial específica relativamente baja (50 m²/g) en comparación con el TiO₂ de otros proveedores, las dimensiones de partícula no son uniformes y cerca del 30% de su estructura cristalina es rutilo (Blanco *et al.*, 2001).

En este trabajo se le utilizó siempre en suspensión coloidal acuosa, aunque para la fotocatalisis heterogénea otros investigadores han estudiado el sistema con el fotocatalizador fijado sobre un soporte inerte. El sólido semiconductor en suspensión coloidal tiene una eficiencia fotocatalítica muy superior a las de los sistemas con el catalizador soportado (Herrmann, 2005), por lo que fue ésta presentación la empleada en la presente investigación.

Persulfato de sodio

Uno de los problemas de la fotocatalisis con TiO_2 es la baja eficiencia fotónica, además de que el oxidante típicamente presente en el agua bajo tratamiento, el oxígeno molecular disuelto, es relativamente débil. Por ello, en este trabajo se utilizó persulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, marca Reasol) como aceptor de electrones o , como agente oxidante para aumentar la eficacia del proceso de oxidación fotocatalítica.

Tabla A2. Principales propiedades del persulfato de sodio

Propiedad	Valor
N° CAS	7775-27-1
Masa molecular	238.03
Pureza	95%
Solubilidad en agua	55.6g/100ml a 20°C
Densidad	1.1 g/cm ³
Tipo de peligro	Materia comburente clase 5.1: Sustancia que puede provocar o favorecer la combustión en contacto con otras sustancias (reacciones que desprenden oxígeno). 

Ácidos y bases

Para ajustar el pH de las soluciones y suspensiones se utilizó HNO_3 (marca HYCEL, 0.1 N solución estandarizada) y NaOH (solución saturada).

Agua de trabajo

Para todas las soluciones preparadas (incluyendo blancos, pruebas fotocatalíticas y no fotocatalíticas) se utilizó agua municipal tratada *in situ*, la cual permitió experimentar con menos interferencias. El tratamiento del agua se efectúa mediante un equipo con filtración en arena y carbón activado, ósmosis inversa y radiación UVB. El equipo de tratamiento está especificado para

que la calidad del agua tratada cumpla con las especificaciones establecidas en la norma NOM-127-SSA1-1994.



Figura A3. Equipo de tratamiento de agua en la Planta Solar.

A. II Equipo

Espectrofotómetro

Para determinar la concentración de sacarina y de sus intermediarios de oxidación a lo largo de los procesos de oxidación fotocatalítica y de los no fotocatalíticos, se midió la absorbancia de las diversas muestras, extraídas de los reactores en operación y filtradas en un filtro de membrana (Millipore, tipo VMWP, de $0.45\mu\text{m}$ de poro), por medio de un espectrofotómetro UV-Visible (Shimadzu, UV1601). Éste es un equipo de doble haz que permite hacer medidas de una muestra y una referencia de forma simultánea. Está equipado con dos lámparas, una de Deuterio (UV) y otra de Tungsteno (VIS). La longitud de paso óptico empleada fue de 1cm y para el estudio presente el equipo se operó en el rango de 190 a 800 nm.



Figura A4. Espectrofotómetro Shimadzu UV1601 utilizado.

Las medidas se hacen poniendo un volumen de muestra (3 ml aproximadamente) en una celda de cuarzo de 1 cm de longitud de paso óptico. El blanco empleado en todos los casos fue agua tratada.

Para todas las mediciones realizadas, la obtención de los datos se dio por medio del software UVPC (propio del equipo), que permite visualizar las curvas de absorbancia espectral para cada solución problema, a través del espectrofotómetro Shimadzu. Los archivos generados se

encontraban escritos en el formato del código ASCII, lo que hizo necesaria su importación a hojas de cálculo o de datos. En este caso, se empleó el software Origin Pro8®.

Medidor de pH

Se utilizó un medidor de pH marca InoLAB, modelo pH7110 de batería recargable. Sus principales especificaciones son: intervalo de pH de -2.00 a 20.00; temperatura de operación: -5.0 a 105.0°C.



Figura A5. Medidor de pH InoLAB® pH7110.

Reactor de laboratorio en un simulador solar (Suntest)

Se utilizó el equipo de simulación solar SUNTEST XLS + de la marca ATLAS. Éste cuenta con una lámpara que emite radiación UVA y posee un control para programar diversos intervalos de irradiancia (W/m^2), dentro del rango de 300-400 nm. En las pruebas efectuadas dentro de este dispositivo la irradiancia UVA fue mantenida constante en $70 \text{ W}/\text{m}^2$.

Dentro del simulador solar se colocó un reactor a escala de material Pyrex® tipo serpentín de 6 módulos (diámetro externo: 2.1 cm; espesor de pared: 1 mm; longitud por cada módulo: 23 cm), presentado en la Figura A6. Por fuera del equipo contiene un tanque de 2 L en el que se contiene el agua en tratamiento y que cuenta con enchaquetado por el cual recircula un baño de agua fría como refrigerante.



Figura A6. Simulador solar SUNTEST XLS + ATLAS

El equipo tiene adaptada una bomba que continuamente lleva la suspensión de TiO_2 en el agua en tratamiento hacia el serpentín colocado en el simulador solar y la recircula al tanque (Figura A7).

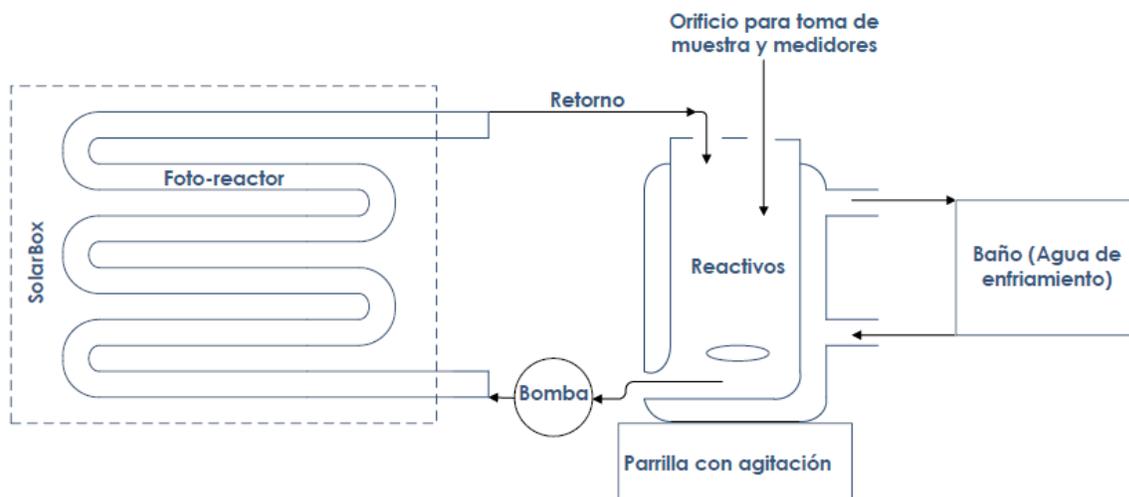


Figura A7. Esquema del sistema de reacción utilizado en el simulador solar (Herrera, 2014).

Reactor solar tipo CCP

La Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM cuenta con un colector de canal parabólico (PTC o CCP) con una orientación este-oeste que tiene un sistema de seguimiento del Sol mediante un motor y un tornillo sinfín que se ajusta manualmente.



Figura A8. Reactor solar tipo CCP de trabajo en su posición de inactividad



Figura A9. Reactor solar tipo CCP de trabajo se muestra enfocado.

El reactor solar está conformado por 12 espejos y posee un tubo de vidrio tipo Pyrex® localizado en la región focal del colector (diámetro externo: 2.4 cm; diámetro interno 2cm; longitud útil: 13.8 m). El sistema de reacción utilizado para llevar a cabo los experimentos son: un contenedor con capacidad máxima de 60 L, una bomba centrífuga (0.2 L/s), un sistema de tuberías de PVC en $\frac{3}{4}$ in y un arreglo de válvulas para efectuar la descarga del tanque de almacenamiento y

para la recirculación en la bomba. Además, el reactor emplea espejos parabólicos de aluminio de alta reflectancia, colocados sobre estructuras parabólicas de fibra de vidrio. Esto se presenta en la Figura A10. El reactor solar CCP tiene un sistema de conducción del agua en tratamiento cerrado, esto evita en buena parte la posible vaporización de los contaminantes orgánicos hacia la atmósfera. Si bien el agua circuló a un caudal constante de 12 L/min dentro del reactor, éste se operó de forma discontinua o por lotes en cada experimento.

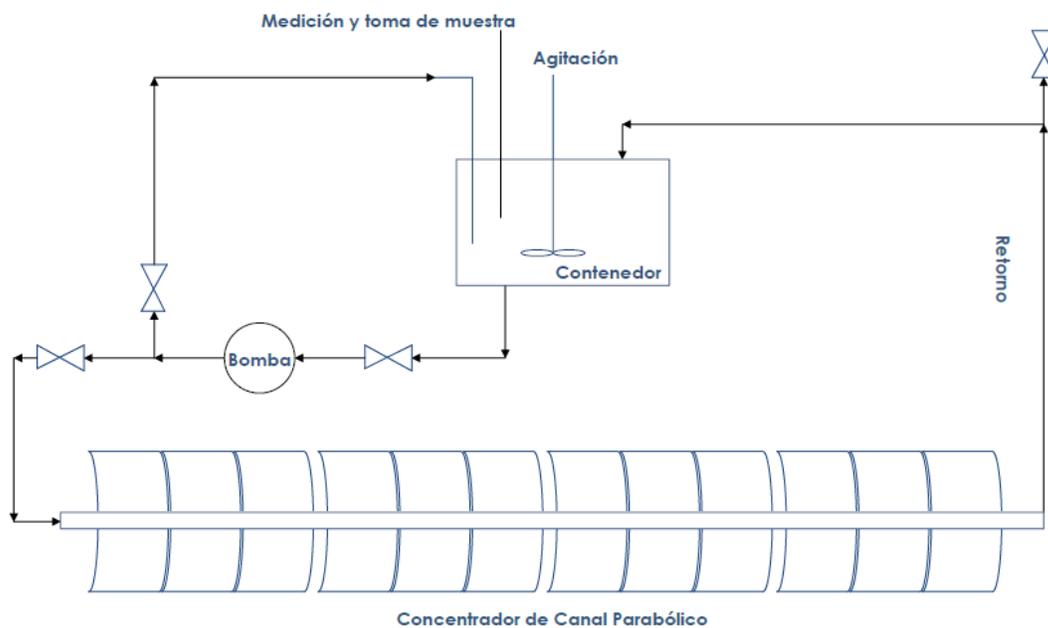


Figura A10. Esquema del sistema de reacción utilizado con el CCP (Herrera, 2014).

A. III Conceptos de radiación solar ultravioleta.

Irradiancia fotónica o flujo fotónico

Se define flujo fotónico sobre un punto determinado como la cantidad de radiación que incide sobre un elemento infinitesimal de superficie que contiene el punto considerado, dividido por el área de dicho elemento. Las unidades, en el Sistema Internacional, vienen expresadas en fotones $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$. También se puede utilizar como unidad 1 mol de fotones ($6,023 \times 10^{23}$ fotones) o el Einstein (Einstein= 1mol de fotones) siendo entonces sus unidades respectivas: moles (de fotones) $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ó Einstein $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$. (Blanco, 2003).

Rendimiento cuántico (φ)

Para una reacción fotoquímica se define como la relación entre el número de moléculas que han reaccionado y el número de fotones absorbidos (Blanco, 2003).

El rendimiento cuántico es igual a la relación de la velocidad en moléculas convertidas por segundo (o moles por segundo) al flujo fotónico incidente eficiente en fotones por segundo o en Einsteins por segundo. Su valor teórico máximo es igual a 1 (Herrmann, 2005).

Eficiencia fotónica ξ (λ)

La eficiencia fotónica es un uso alternativo del rendimiento cuántico. Dado que este parámetro es muy difícil de calcular debido a que una parte de los fotones incidentes en el reactor no excitan al catalizador, porque la luz no sólo se absorbe sino que se dispersa (Blanco, 2003; Herrmann, 2005).

Es un parámetro representativo de la eficiencia del proceso, que reemplaza la cantidad de fotones absorbidos por la cantidad de fotones útiles disponibles por el reactor (Blanco, 2003).

Este parámetro, de una manera simplificada, supone la relación entre la velocidad de reacción (moles reaccionando) y la radiación recibida (moles de fotones incidentes sobre el reactor). En el proceso fotocatalítico, la velocidad de reacción (r [mol/L/s]), indica la cantidad de

moles de soluto que son degradados o mineralizados por unidad de tiempo y por unidad de volumen de reactor (en donde tiene lugar el proceso) (Blanco, 2003).

$$\xi_{\lambda} = \frac{r}{N(\lambda)} \quad (Ec. A1)$$

Masa Óptica o Masa de Aire (AM o Air Mass)

Parámetro que indica la distancia relativa que recorre un fotón durante su paso a través de la atmósfera. Se define como cociente entre la trayectoria vertical mínima que tendría que recorrer para llegar al mismo punto sobre la superficie terrestre (Blanco, 2003).

Eficiencia óptica

Se define como la proporción de rayos (irradiancia directa) que salen por la apertura de salida con respecto a los rayos que ingresan al concentrador en el ángulo de colección. La eficiencia óptica se relaciona directamente con la eficiencia de lentes y/o superficies reflejantes; además, como en muchos sistemas, el área del receptor es mayor que la imagen solar concentrada, las pérdidas (ópticas, térmicas, etc.) son mayores que las estimadas a partir de la concentración (Morales-Mejia *et al.*, 2014).

A. IV Espectrofotómetro.

El espectrofotómetro entrega gráficos que relacionan la longitud de onda versus absorbancia. La absorbancia A o <<densidad óptica>> se define por

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (\text{Ec. A2})$$

donde I_0 es la luz incidente, e I , la intensidad de la luz transmitida. El valor de absorbancia es registrado de 0 a 2.0.

El cálculo de la intensidad de una banda de absorción implica la aplicación de las leyes de Lambert y Beer. La ley de Lambert afirma que la intensidad de luz transmitida, a través de un medio homogéneo, disminuye geoméricamente a medida que el espesor de la muestra aumenta aritméticamente. La ley de Beer afirma que cada molécula de soluto absorbe la misma fracción de luz incidente, independientemente de la concentración, en un medio no absorbente. Esta ley no se refiere a soluciones en general, sino solo a aquellas muy diluidas. Estas leyes pueden formularse en la ley de Lambert-Beer:

$$A = \varepsilon cl; \varepsilon = \frac{\alpha}{\text{Ln}10} \quad (\text{Ec. A3})$$

se aplica esta ecuación como aproximación para suspensiones diluidas si se hace incidir un haz de luz a través de una solución que contenga una superficie absorbente (en este caso la Sacarina), de concentración c , contenida en una celda de longitud l (cm), donde ε es el coeficiente de absorción molar para una solución homogénea o coeficiente de extinción de la sustancia (Figura A11).

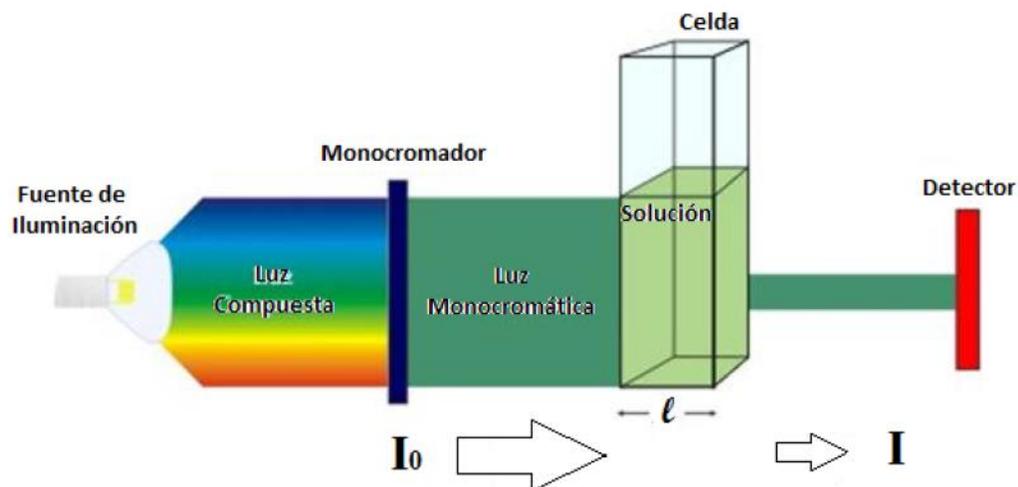


Figura A11. Esquema que representa la ley de Lambert-Beer.

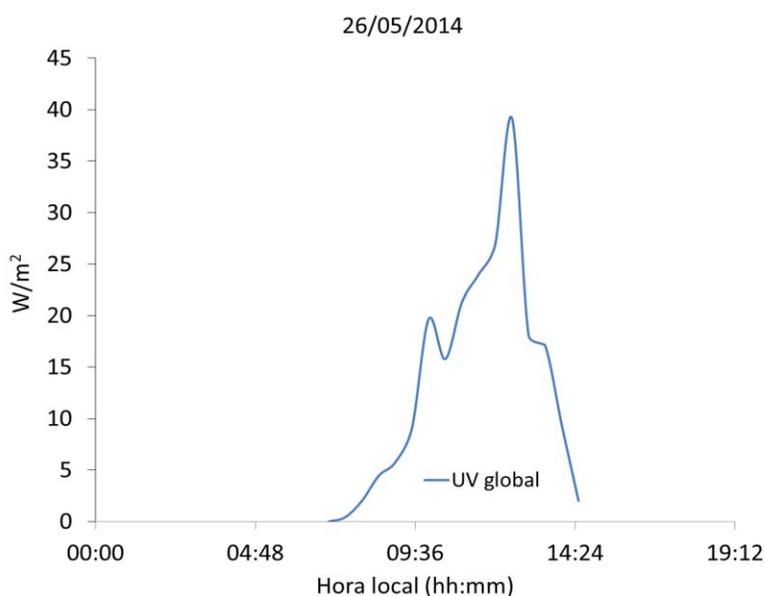
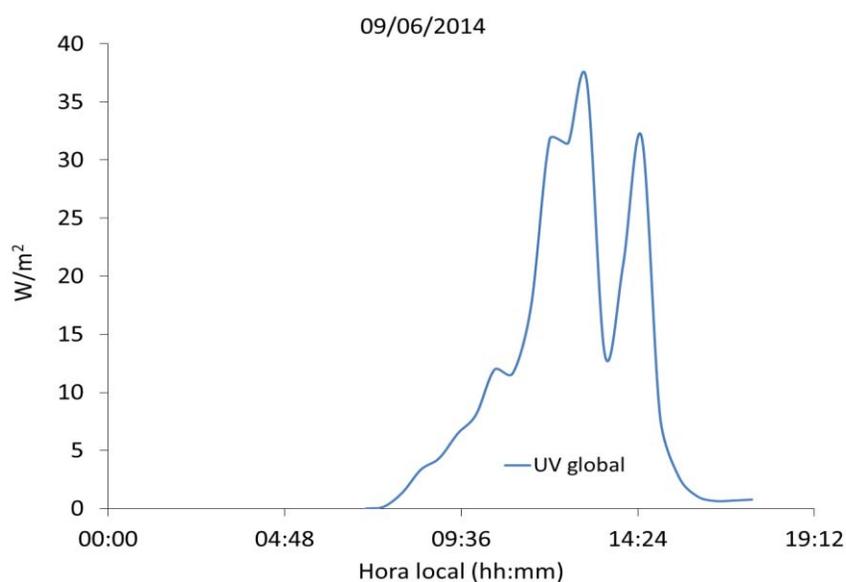
Ya que la longitud de paso óptico de la celda es de 1 cm, entonces la ecuación 2 despejada para c queda:

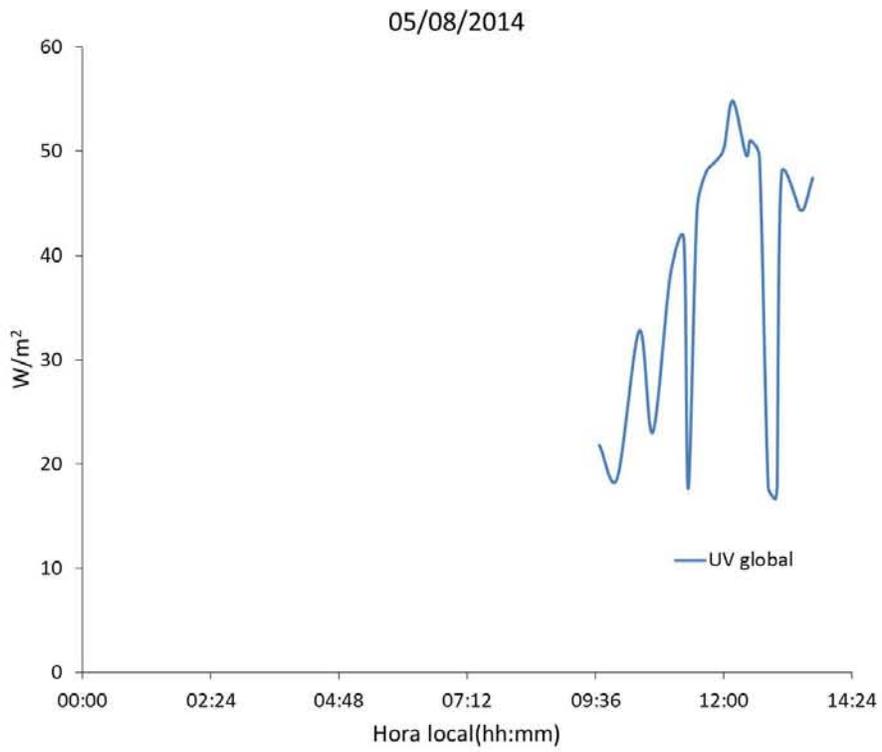
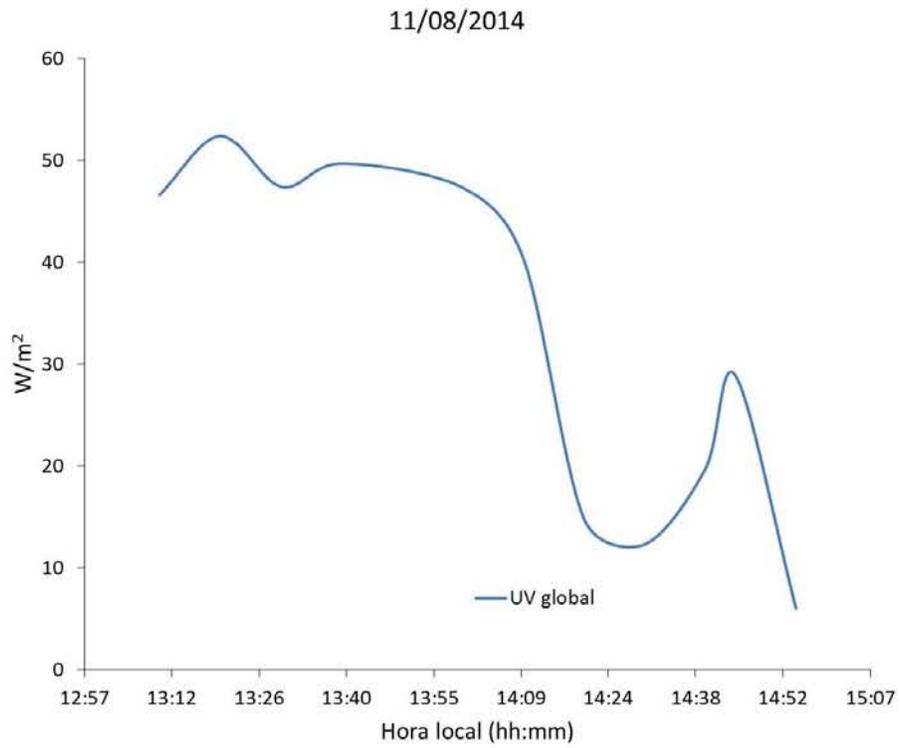
$$c = \frac{A}{\varepsilon} \quad (\text{Ec. A4})$$

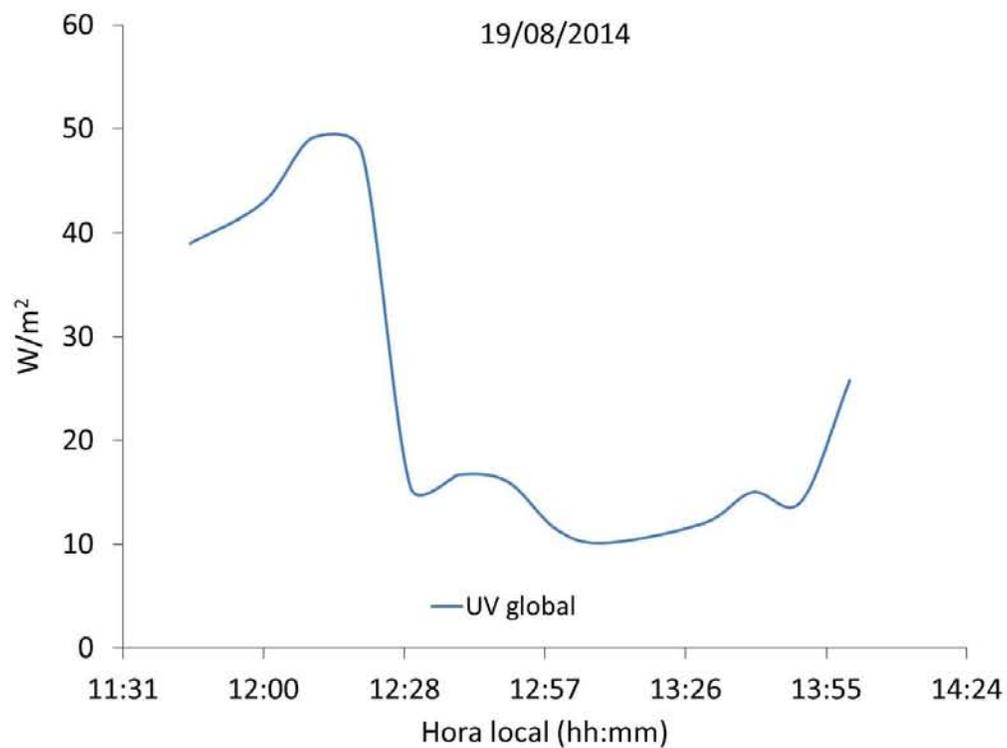
El coeficiente de extinción molar ε , es específico para cada sustancia a una λ y en condiciones determinadas.

A.V Irradiancia UVA en las pruebas fotoquímicas.

En este anexo se pretende mostrar las medidas obtenidas de la irradiancia UVA global en el plano horizontal y el comportamiento que se tuvo en el transcurso del día en que se realizaron las pruebas. Las medidas de irradiancia se representaron gráficamente. En éstas se observan picos altos, esto es la irradiancia máxima en el periodo de tiempo señalado en horas, los puntos de descenso son consecuencia de las nubes que hubo durante ciertos periodos. En todos los casos se observa el comportamiento de campana en que el sol aumenta la irradiancia hasta llegar al punto máximo del día y procede a descender.







ANEXO VI

OTROS

“Parece ser, en efecto, que las masas se equivocan y los individuos siempre tienen razón”

Boris Vian



Fotocatálisis heterogénea para la remoción de sacarina con irradiación UVA en un simulador solar.

Sandra Isabel Silva Gómez^{1,2}, Julio César Morales Mejía^{1,2}, Rafael Almanza¹.

¹ Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Ingeniería. Av. Universidad 3000, UNAM, 04510, Coyoacán, México D. F. ² Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Av. 1º de mayo, domicilio conocido, C.P. 54700, Cuautitlán Izcalli, México, México.



Resumen

Se efectuó la oxidación fotocatalítica de Sacarina (10 mg l⁻¹), contaminante de preocupación emergente, usando TiO₂ Degussa P25 suspendido como catalizador en un simulador solar y un reactor solar tipo CCP. Se estudio la hidrólisis, termólisis, fotólisis y la oxidación fotocatalítica, variando el pH y la concentración de oxidante, y se caracterizó el TiO₂ por XRD, FESEM y EDS. La oxidación fotocatalítica en 90 minutos fue cercana a 100% en presencia de persulfato.

Introducción

La sacarina (1,1-dióxido 1,2-benziso-tiazol-3(2H)-ona) es un compuesto orgánico que se utiliza como un agente edulcorante no nutritivo. En países como Alemania, E.E.U.U. y Canadá, recién se catalogo a la sacarina como contaminante de preocupación emergente, debido a su continua introducción en ambientes acuáticos, asociada a su resistencia en el proceso del tratamiento de aguas residuales convencional. Poco se conoce del destino y comportamiento en el ambiente de la sacarina (partición, transporte, degradación y la interacción con otros medios) después de su uso.

Entre las nuevas tecnologías de oxidación avanzada, la *fotocatálisis heterogénea* ha recibido gran interés por el éxito obtenido en la completa mineralización de diversos contaminantes. El TiO₂ es el catalizador más usado por su alta actividad, foto-estabilidad y disponibilidad (Fig. 1). Se puede proveer de esta radiación por Sol y/o lámparas.

En el presente trabajo se establecieron algunas de las condiciones necesarias para lograr una mayor y más eficiente degradación, así como la influencia de las variables operacionales en su rendimiento, con el objetivo de aplicar esta tecnología en un reactor fotocatalítico solar tipo Colector de Canal Parabólico (CCP).



Figura 2. Equipos: (a) Simulador solar, (b) y (c) Reactor solar CCP.

Resultados

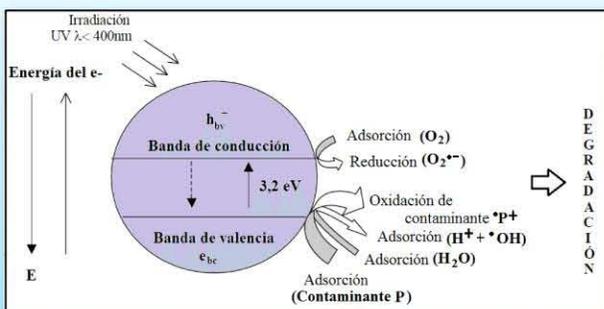
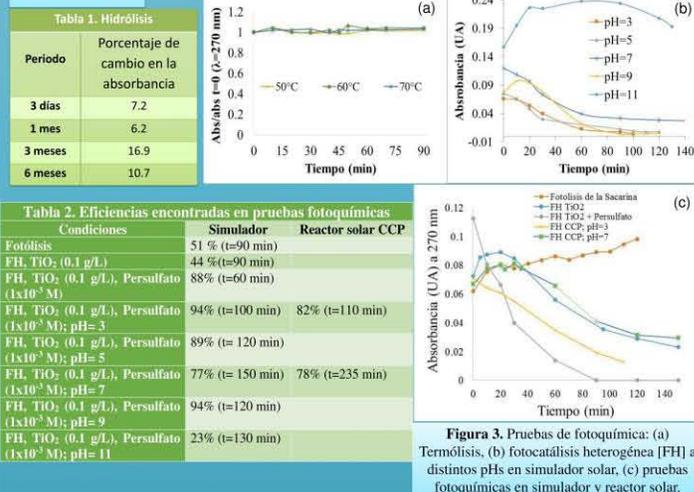


Figura 1. Diagrama de la banda de energía de una partícula esférica de TiO₂.

Método

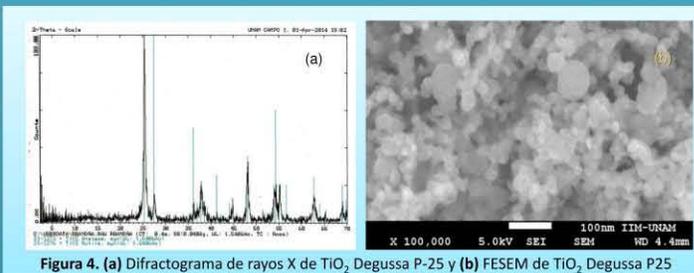
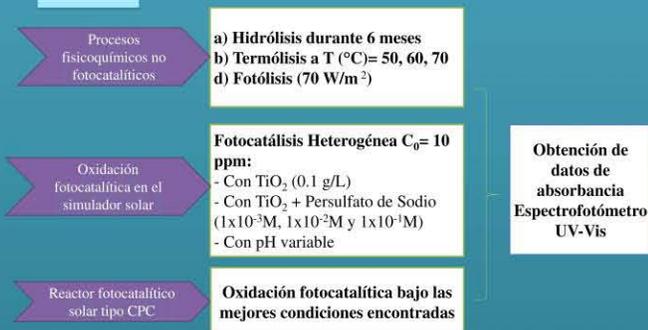


Figura 4. (a) Difractograma de rayos X de TiO₂ Degussa P-25 y (b) FESEM de TiO₂ Degussa P25

Conclusiones

(1) El TiO₂ en suspensión tiene actividad fotocatalítica importante tanto en el simulador como en el reactor CCP solar. (2) Se encontró mejor eficiencia con la adición de persulfato en 1x10⁻³ M en la fotocatalisis heterogénea. (3) La concentración inicial de Persulfato es determinante en el incremento de la eficiencia de la oxidación por fotocatalisis. (4) En el simulador solar, se logró una oxidación cercana al 100% de sacarina en 90 minutos con 70 W/m², concentraciones de 0.1 g/L de TiO₂ y 1x10⁻³ M de persulfato. (5) Se demostró que el pH afecta la degradación de sacarina aun cuando se cumplan las condiciones anteriores. (6) A pH ácido se mostro una mayor eficiencia en comparación a un pH neutro o básico. (7) Aunque se encontró una alta remoción, el espectrofotómetro da resultados limitados debido la absorbancia mínima que puede dar (0.001), siendo necesaria una técnica como HPLC acoplada a MS para soportar ampliamente esta conclusión. (8) Se verifico que las partículas de TiO₂ tienen dimensiones nanometricas y están constituidas por las fases anatasa (79.9 %) y rutilo (20.1 %).

Referencias

- Gutiérrez, F.; Morales, M. J.C.; Almanza R. (2013). Solar photocatalytic oxidation of hydroxy phenols in a CPC reactor with thick TiO₂ films. *Ebsvter*, Energy Procedia, en prensa.
- Nabors, Lyn O'Brien. (2001). *Alternative Sweeteners*, Third Edition. New York. 157-162.
- Scheurer M.; Brauch H.J.; Lange F.T. (2009) "Analysis and occurrence of seven artificial sweeteners in German waste water and surface water and in soil aquifer treatment" (SAT). *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 394; 1585-1594.

Agradecimientos

Investigación realizada gracias al Programa UNAM-DGAPA-PAPIIT IN 107913. A los Doctores Julio C. Morales Mejía, al Dr. Rafael Almanza Salgado y al Instituto de Ingeniería de la UNAM por las instalaciones para desarrollar el proyecto.



Fotocatálisis heterogénea para la remoción de sacarina con irradiancia UVA



Sandra Isabel Silva Gómez^{1, 2}, Julio César Morales Mejía^{1, 2}, Rafael Almanza¹

¹ Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Ingeniería. Av. Universidad 3000, UNAM, 04510, Coyoacán, México D. F. ² Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Av. 1º de mayo, domicilio conocido, C.P. 54700, Cuautitlán Izcalli, México, México.

Introducción

La sacarina (1,1-dióxido 1,2-benzotiazol-3(2H)-ona) es un compuesto orgánico que se utiliza como un agente edulcorante no nutritivo. En países como Alemania, E.E.U.U. y Canadá, recién se catalogó a la sacarina como contaminante de preocupación emergente, debido a su continua introducción en ambientes acuáticos, asociada a su resistencia en el proceso del tratamiento de aguas residuales convencional. Poco se conoce del destino y comportamiento en el ambiente de la sacarina después de su uso.

La **fotocatálisis heterogénea** ha recibido gran interés por el éxito obtenido en la completa mineralización de diversos contaminantes. El TiO₂ es el catalizador más usado por su alta actividad, foto-estabilidad y disponibilidad (Fig. 1). Se puede proveer de esta radiación por lámparas y/o Sol. Se han probado varias tecnologías de colectores solares, tales como canal parabólico (PTC), colectores planos, colectores de parábola compuesta (CPC), etc.

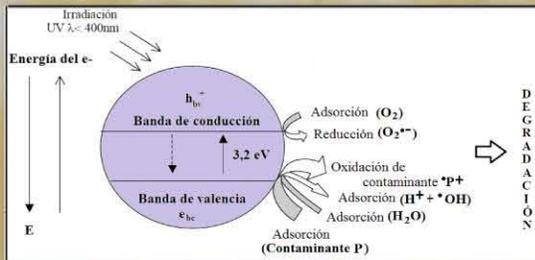


Figura 1. Diagrama de la banda de energía de una partícula esférica de TiO₂.

Objetivo

Utilizar la energía solar para la oxidación fotocatalítica de sacarina acuosa basada en TiO₂ suspendido.

- Estudiar la influencia de algunas variables operacionales y definir algunos parámetros fisicoquímicos de la sacarina que puedan modificar el rendimiento de la oxidación.
- Caracterizar y comprobar la funcionalidad del TiO₂ Degussa P25 como fotocatalizador.

Hipótesis

La sacarina puede oxidarse mediante el proceso de fotocatalisis heterogénea con TiO₂ suspendido a través de un reactor solar tipo CCP

Método

Procesos fisicoquímicos no fotocatalíticos

a) Hidrólisis durante 6 meses
b) Termólisis a T (°C)= 50, 60, 70
d) Fotólisis (70 W/m²)

Oxidación fotocatalítica en el simulador solar

Fotocatálisis Heterogénea C₀= 10 ppm:
- Con TiO₂ (0.1 g/L)
- Con TiO₂ + Persulfato de Sodio (1x10⁻³M, 1x10⁻²M y 1x10⁻¹M)
- Con pH variable

Reactor fotocatalítico solar tipo CPC

Oxidación fotocatalítica bajo las mejores condiciones encontradas

Obtención de datos de absorbancia Espectrofotómetro UV-Vis

Agradecimientos

Investigación realizada gracias al Programa UNAM-DGAPA-PAPIIT IN 107913. A los Doctores Julio C. Morales Mejía, al Dr. Rafael Almanza Salgado y al Instituto de ingeniería de la UNAM por las instalaciones para desarrollar el proyecto.



Figura 2. Equipos: (a) Simulador solar, (b) y (c) Reactor solar CCP.

Resultados

Tabla 1. Hidrólisis

Periodo	Porcentaje de cambio en la absorbancia
3 días	7.2
1 mes	6.2
3 meses	16.9
6 meses	10.7

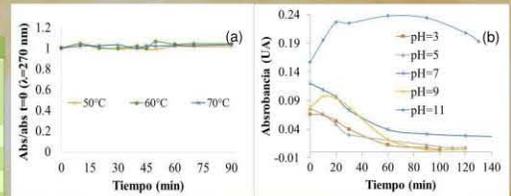


Tabla 2. Eficiencias encontradas en pruebas fotoquímicas

Condiciones	Simulador	Reactor solar CCP
Fotólisis	51% (t=90 min)	
FH, TiO ₂ (0.1 g/L)	44% (t=90 min)	
FH, TiO ₂ (0.1 g/L), Persulfato (1x10 ⁻³ M)	88% (t=60 min)	
FH, TiO ₂ (0.1 g/L), Persulfato (1x10 ⁻² M); pH= 3	94% (t=100 min)	82% (t=110 min)
FH, TiO ₂ (0.1 g/L), Persulfato (1x10 ⁻² M); pH= 5	89% (t= 120 min)	
FH, TiO ₂ (0.1 g/L), Persulfato (1x10 ⁻² M); pH= 7	77% (t= 150 min)	78% (t=235 min)
FH, TiO ₂ (0.1 g/L), Persulfato (1x10 ⁻² M); pH= 9	94% (t=120 min)	
FH, TiO ₂ (0.1 g/L), Persulfato (1x10 ⁻² M); pH= 11	23% (t=130 min)	

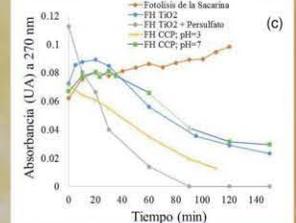


Figura 3. Pruebas de fotoquímica: (a) Termólisis, (b) fotocatalisis heterogénea [FH] a distintos pHs en simulador solar, (c) pruebas fotoquímicas en simulador y reactor solar.

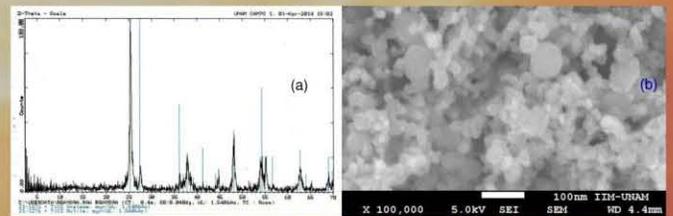


Figura 4. (a) Difractograma de rayos X de TiO₂ Degussa P-25 y (b) FESEM de TiO₂ Degussa P25

Conclusiones

- El TiO₂ en suspensión tiene actividad fotocatalítica importante tanto en el simulador como en el reactor CCP solar.
- Se encontró mejor eficiencia con la adición de persulfato en 1x10⁻³ M en la fotocatalisis heterogénea.
- La concentración inicial de Persulfato es determinante en el incremento de la eficiencia de la oxidación por fotocatalisis.
- En el simulador solar, se logró una oxidación cercana al 100% de sacarina en 90 minutos con 70 W/m², concentraciones de 0.1 g/L de TiO₂ y 1x10⁻³M de persulfato.
- Se demostró que el pH afecta la degradación de sacarina aun cuando se cumplan las condiciones anteriores.
- A pH ácido se mostro una mayor eficiencia en comparación a un pH neutro o básico.
- Aunque se encontró una alta remoción, el espectrofotómetro da resultados limitados debido la absorbancia mínima que puede dar (0.001), siendo necesaria una técnica como HPLC acoplada a MS para soportar ampliamente esta conclusión.
- Se verifico que las partículas de TiO₂ tienen dimensiones nanométricas y están constituidas por las fases anatasa (79.9 %) y rutilo (20.1 %).

Referencias

- Gutiérrez, F.; Morales-M. J.C.; Almanza R. (2013). Solar photocatalytic oxidation of hydroxy phenols in a CPC reactor with thick TiO₂ films. Elsevier, Energy Procedia, en prensa.
- Nabors, Lyn O Brien. (2001). Alternative Sweeteners. Third Edition. New York. 157-162.
- Scheurer M.; Brauch H.J.; Lange F.T. (2009) "Analysis and occurrence of seven artificial sweeteners in German waste water and surface water and in soil aquifer treatment" (SAT). Analytical and Bioanalytical Chemistry 394: 1585-1594.

Referencias.

- Almanza Salgado, R. y Muñoz Gutiérrez, F. (2003). *Ingeniería de la energía solar*. (pp. 91). Cromo color, México.
- Ángeles de la Cruz L. (2012). Síntesis y caracterización de películas de TiO₂ porosas para fotocatalisis heterogénea. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Bakal A. I. y O'Brien Nabors L. (2012). Saccharin. (4ª edición). Nabors, L.O. (Ed.), CRC Press, Taylor Francis Group (Ed.). *Alternative Sweeteners*. (pp. 151-158). Boca Raton, FL.
- Berset, J. D. y Ochsenbein, N. (2012). Stability considerations of aspartame in the direct analysis of artificial sweeteners in water samples using high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (HPLC-MS/MS). *Chemosphere*, 88 (5), 563-569.
- Blanco Gálvez, J., Malato Rodríguez, S., Fernández, P., Vidal, A., Morales, A., Trincado, P., et al. (2000). Compound parabolic concentrator technology development to commercial solar detoxification applications. *Elsevier*, 67 (4-6), 317-330.
- Blanco Gálvez, J., Malato Rodríguez, S., Estrada Gasca, C., Bandala, E., Gelover, S. y Leal, T. (2001). Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: estado del arte. En CYTED .Blesa, M. A. (Ed.). *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*. (pp. 51-76). Mar de la Plata, Argentina.
- Blanco Gálvez, J. (2003). *Desarrollo de colectores solares CPC para aplicaciones fotoquímicas de degradación de contaminantes persistentes en agua*. Madrid: Editorial CIEMAT.
- Blanco Gálvez, J. y Malato Rodríguez, S. (2003). *Solar Detoxification. Plataforma Solar de Almería*. España: UNESCO.
- Buerge, I. J., Buser, H.-R., Müller, M.D. y Poiger, T. (2009). Ubiquitous occurrence of the artificial sweetener Acesulfame in the aquatic environment: an ideal chemical marker of domestic wastewater in groundwater. *Environ Sci Technol*, 43:4381-4385.
- Buerge, I. J., Keller, M., Buser, H.-R., Müller, M.D. y Poiger, T. (2011). Saccharin and other artificial sweeteners in soils: Estimated inputs from agricultural and households, degradation, and leaching to groundwater. *Environmental science & technology*, 45 (2), 615-621.
- Checa Cabrero, F. (2011). Características térmicas y eléctricas de un panel solar fotovoltaico térmico. Tesis de licenciatura. Universidad Carlos III de Madrid.
- Echeverría López, C. A. (2011). Diseño de un colector cilindro parabólico compuesto con aplicación para el calentamiento de agua. Tesis de licenciatura. Universidad de Piura.

Ecovive.com. Recuperado el 20 de enero de 2015: <http://www.ecovive.com/energia-solar-termica>

EPA.gob. Recuperado el 15 de enero de 2014 de: <http://www.epa.gov/wastes/hazard/wastetypes/wasteid/saccharin/faqs.htm>

Fernández Balbuena, A. A. (2011). Sistemas ópticos para concentración, captación y guiado de radiación solar. Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid.

Ferrer, I. y Thurman, E. M. (2010). Analysis of sucralose and other sweeteners in water and beverage samples by liquid chromatography/time-of-flight-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1217, 4127-4134.

Fernández Ibáñez, P., De las Nieves López, J. y Malato Rodríguez, S. (2004). *Propiedades coloidales de partículas de TiO₂: Aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas*. Madrid. Editorial CIEMAT.

Forzatti, P. y Lietti, L. (1999). Catalyst deactivation. *Catalysis Today*. 52, 165-181.

Gan, Z., Sun, H., Wang, R., Feng, B. (2013). A novel solid-phase extraction for the concentration of sweeteners in water and analysis by ion-pair liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1274, 87-96.

Gil, M. J., Soto, A. M., Usma, J. I., y Gutiérrez, O. D. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción + Limpia*, 7 (2), 52-73.

Goswami, D. Y., Kreith, F. y Kreider, J.F. (1999). Fundamentals of solar radiation. (2ª edición). *Principles of solar engineering*. Taylor & Francis, Philadelphia.

Herrera Olivarez G. (2014). Degradación de contaminantes presentes en agua mediante fotocatalisis solar. Tesis de maestría. Universidad Nacional Autónoma de México.

Herrmann, J. M. (2005) Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea. En: Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua. *Solar Safe Water*, 153-170.

lagua.es. La mayoría de contaminantes emergentes no está regulada por ninguna legislación, ni europea ni española. Recuperado el 15 de octubre de 2014 de: <http://www.iagua.es/noticias/entrevistas/14/06/16/la-mayoria-de-contaminantes-emergentes-no-esta-regulada-por-ninguna-legislacion-ni-europea-ni-espa>

Jiménez Moreno, A. (2014). Estudio de la degradación de edulcorantes en agua mediante tratamiento con radiación UV. Tesis de licenciatura. Universidad de Jaén.

Kahl, K. (2014). ¿Puedo usar endulzantes artificiales durante el embarazo? *Baby center en español*. Recuperado el 14 de enero de 2015 de: Babycenter, <http://espanol.babycenter.com/x700250/puedo-usar-endulzantes-artificiales-durante-el-embarazo>

Kokotou M. G., Asimakopoulos A. G. y Thomaidis N. S. (2012). Artificial sweeteners as emerging pollutants in the environment: analytical methodologies and environmental impact. *Analytical Methods*, 4, 3057-3070.

Kokotou, M. G. y Thomaidis N. S. (2013). Determination of eight artificial sweeteners in wastewater by hydrophilic interaction liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Analytical Methods*, 5, 3825-3833.

Kümmerer, K. (2011). Emerging Contaminant. *Elsevier*, 69-87.

Lange F., T. L., Scheurer M. y Brauch H.- J. (2012). Artificial sweeteners-a recently recognized class of emerging environmental contaminants. *Springer-Verlag*. 403,2503-2518

Malato Rodríguez, S., Maldonado Rubio, M. I. y Blanco Gálvez, J. (2007). *Descontaminación de aguas de lavado de envases de plaguicidas mediante fotocatalisis solar*. Madrid. Editorial CIEMAT.

Malato, S., Blanco, J., Vidal, A. y Richter, C. (2002). Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. [Resumen] *Applied Catalysis B: Environmental*, 37, 1-15.

Martínez Domínguez, S. (2014). Oxidación fotocatalítica de triclosan mediante TiO₂ soportado en zeolita en un reactor tipo CPC. Tesis de licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México.

Metcalf & Eddy (2004) *Wastewater engineering: Treatment and reuse*. (4ª edición). New York. McGraw-Hill Companies.

Morales Mejía, J. C. (2014). Uso de colectores solares para la remoción fotocatalítica de disruptores endócrinos presentes en agua contaminada. Tesis doctoral. Universidad Nacional Autónoma de México.

Ordonez, E. Y., Quintana, B. J., Rodil, R., Cela, R. (2012). Determination of artificial sweeteners in water samples by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 197-205.

Pearson, R. L. (2001). Saccharin. (3ª edición) Revisado y expandido, Nabors, L. O. (Ed.). *Alternative Sweeteners*. (pp. 147-165). Nueva York: Marcel Dekker.

PROFECO.gob. (2003) ¿Dulce Alternativa? Edulcorantes Artificiales. *Alimentación y nutrición*. Recuperado el 29 de enero de 2014 de: http://www.profeco.gob.mx/revista/publicaciones/adelantos_04/edulcorantes_abr04.pdf

Quiñones Juárez, L. A. (2009). Transmitancia de la radiación ultravioleta en diferentes medios para su aplicación en proyectos de energía solar. Universidad Nacional Autónoma de México.

Sancho Cubero, A. (2013). Estudio comparativo del contenido de cafeína en diferentes bebidas. Proyecto fin de carrera. Universidad Zaragoza.

- Sang, Z., Jiang, Y., Tsoi, Y.-K. y Szen-Yin, L. K.(2013). Evaluating the environmental impact of artificial sweeteners: A study of their distributions, photodegradation and toxicities. *Water Research*, 1(15), 1-15.
- Scheurer, M., Storck, F. R., Brauch, H.-J., Lang, R. T. (2010). Performance of conventional multi-barrier drinking water treatment plants for the removal of four artificial sweeteners. *Water Res.* 44 (12), 3573-3584.
- Stuart, M.,Lapworth, D., Crane, E., Hart, A. (2012). Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Sci Total Environment*, 416, 1-21.
- Taylor, J. D., Richards, R. K. y Wiegand, R. G. (1968). Toxicological Studies with Sodium Cyclamate and Saccharin. *Fd. Cosmet. Toxicol.*, 6, 313-327.
- Tipler, P. A. y Mosca,G. (2007) La velocidad de la luz. (5ª edición). *Física para la ciencia y la tecnología*, Volumen 2 (pp. 937), Barcelona: Reverté.
- Vargas Rodríguez, M. Y. y Obaya Valdivia, A. E. (2005). *Cálculo de parámetros de rapidez cinética química y enzimática*. (1ª edición). Estado de México por Universidad Nacional Autónoma de México y Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán.
- Van Stempvoort, D.R., Roy, J. W.,Brown, S.J. y Bickerton, G. (2011). Artificial sweeteners as potencial tracers in groundwater in urban environments. *J Hydrol*, 401 (1-2), 126-133.
- Velázquez Mendoza, J. I. (2007). Climatología de la radiación solar ultravioleta banda “B” para la República Mexicana derivada del uso de satélites de monitoreo atmosférico. Tesis de licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Vianna-Soares, C. D. y Martins, J. L. S. (2002). Saccharin analysis in pharmaceutical and cosmetic preparations by derivative ultraviolet spectrophotometry. *RBCF*, 38 (4), 471-478.
- Villegas, M. E. (2010) Aspartamo. *Ingeniería en industrias alimenticias*. Recuperado el 20 de enero de 2015 de: SLIDESHARE, <http://es.slideshare.net/franz84/aspartamo>
- Weerasinghe, D.K. y DuBois, G. (2006) *Sweetness and Sweeteners: biology, chemistry, and psychophysis* : ACS Symposium series 979 (pp. 236-238). USA: Oxford University.