



---

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

Caracterización y actividad fotocatalítica de tres  
fotocatalizadores de dióxido de titanio para la oxidación de  
triclosán.

TESIS QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA INDUSTRIAL

P R E S E N T A

WENDI NANCI MARTÍNEZ DELGADO

ASESOR

DR. JULIO CÉSAR MORALES MEJÍA

CO-ASESOR

DR. RAFAEL ALMANZA SALGADO

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO 2019



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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





UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
SECRETARÍA GENERAL  
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES**

FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLÁN

**ASUNTO: VOTO APROBATORIO**



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

**ATN: I.A. LAURA MARGARITA CORTAZAR FIGUEROA  
Jefa 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

**Caracterización y actividad fotocatalítica de tres fotocatalizadores de dióxido de titanio para la oxidación de triclosán.**

Que presenta la pasante: **Wendi Nanci Martínez Delgado**

Con número de cuenta: 310248170 para obtener el Título de la carrera: Licenciatura en Química Industrial

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 28 de Septiembre de 2018.

**PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO**

	NOMBRE	FIRMA
<b>PRESIDENTE</b>	Q. Juana Cabrera Hernández	
<b>VOCAL</b>	Dr. Julio César Morales Mejía	
<b>SECRETARIO</b>	Q. Lidia Elena Ballesteros Hernández	
<b>1er. SUPLENTE</b>	Q.F.B. Claudia Pérez Garrido	
<b>2do. SUPLENTE</b>	Dr. Fernando Ortega Jiménez	

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

LMCF/cga\*



## **JURADO ASIGNADO**

Presidente: Q. Juana Cabrera Hernández

Vocal: Dr. Julio Cesar Morales Mejía

Secretario: Q. Lidia Elena Ballesteros Hernández

1er. Suplente: Q.F.B. Claudia Pérez Garrido

2do. Suplente: Dr. Fernando Ortega Jiménez

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

Facultad de estudios superiores Cuautitlán, centro de asimilación tecnología (CAT) y vinculación.

**ASESOR DE TESIS:**

Dr. Julio César Morales Mejía

**COASESOR:**

M. en C. Rafael Almanza Salgado



## DEDICATORIA

A mis padres, de quienes recibí la mejor educación, los valores, la ética y la moral que me forjaron como persona, influyendo significativamente en el desarrollo de mi formación académica y profesional.

A mis hermanas, dos personitas que alegran día con día mi vida, a quienes he dejado el camino del ejemplo, pero de quien también he aprendido a ser fuerte.

A mis amigos, colegas de profesión, con quienes compartí momentos de angustia y estrés, pero muchos más de éxitos, alegrías, conocimientos y experiencias inigualables. Gracias por su ayuda, apoyo y cariño incondicional.





## AGRADECIMIENTOS

A la Máxima Casa de Estudios, la Universidad Nacional Autónoma de México, por abrirme las puertas del conocimiento y permitir mi desarrollo académico dentro de sus instalaciones. A la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán por brindarme la oportunidad de recibir una educación de excelencia a nivel Licenciatura.

Brindo mi más sincero y profundo agradecimiento, al Dr. Julio César Morales Mejía, por el esfuerzo, dedicación y tiempo brindado durante la realización de este trabajo. Por su constancia, consejos y preocupación como tutor de tesis.

Agradezco de manera muy particular al Dr. Rafael Almanza Salgado, por aceptar participar como co-asesor de tesis, y a los miembros de mi jurado: Q. Juana Cabrera Hernández, Q. Lidia Elena Ballesteros Hernández, Q.F.B. Claudia Pérez Garrido, y Dr. Fernando Ortega Jiménez por su disposición, apoyo y consejos en la revisión de la presente tesis.

A Daniel de los Cobos Vasconcelos y Omar Novelo por su apoyo en la medición y caracterización de las muestras de fotocatalizadores mediante Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo, en el Instituto de Investigaciones en Materiales. Así mismo a la Dra. Ana Leticia Fernández Osorio por su apoyo en la caracterización de los fotocatalizadores por XRD en las instalaciones de FES Cuautitlán, Campo 1.

De manera especial agradezco a la DGAPA por el apoyo brindado a través del proyecto PAPIIT IA106216 titulado "Tratamiento fotocatalítico solar de agua con contaminantes no biodegradables tipo ECP encontrados en México". Agradezco también a DGAPA por la beca recibida.

Finalmente, me permito ofrecer una profunda gratificación a mis padres y a mis hermanas, de quienes recibí el cariño y el apoyo incondicional cuando más lo necesité. Por los consejos y por animarme para no rendirme en ningún momento.



## Introducción

Derivado de las necesidades sociales y económicas, las actividades humanas han alterado sustancialmente el ciclo natural del agua, generando flujos de productos químicos sintéticos (Huang *et. al.*, 2016). Entre los productos que están tomando importancia a escala global destacan los productos farmacéuticos y de cuidado personal. Su alto consumo propicia la acumulación de innumerables compuestos químicos en el medio ambiente, por lo que en los últimos años se les ha denominado contaminantes de preocupación emergente. Un ejemplo de estos es el triclosán (TCS), un agente antibacteriano ampliamente utilizado en jabones, cremas dentales y productos de primeros auxilios (Marques *et. al.*, 2016).

Estudios recientes han demostrado la presencia generalizada de triclosán en efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) en varios países (Montaseri *et. al.*, 2016). Los procesos de tratamiento de aguas residuales convencionales suelen no tener los mejores resultados en la eliminación de contaminantes de preocupación emergente. Los Procesos de Oxidación Avanzada (AOP) representan una alternativa para el tratamiento de aguas con estos contaminantes.

Los AOP se basan en la creación de fuertes agentes oxidantes, como los radicales hidroxilos ( $\text{HO}^\circ$ ), que pueden oxidar y mineralizar una amplia gama de compuestos químicos. Los productos de degradación suelen ser dióxido de carbono, agua y algunos iones inorgánicos que pueden ser tratados fácilmente (Kosera *et. al.*, 2017). La fotocatalisis heterogénea es un AOP que se ha estudiado ampliamente para la degradación de compuestos con estructuras similares al triclosán, aplicando fuentes de radiación artificiales y naturales (radiación solar). El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), es considerado uno de los mejores fotocatalizadores y los nuevos estudios se enfocan a la modificación de sus propiedades fisicoquímicas, tales como, tamaño de cristal, de poro, y de partícula, así como la concentración de diferentes fases cristalinas, que mejoren la eficiencia de reacción.

Por esta razón en el presente estudio se analiza el efecto de las propiedades fisicoquímicas del fotocatalizador en referencia al tamaño de partícula, tamaño de cristal y la fase cristalina en la eficiencia de oxidación de triclosán por fotocatalisis heterogénea con radiación solar en un reactor tipo CPC.



<b>DEDICATORIA</b>	<b>7</b>
<b>AGRADECIMIENTOS</b>	<b>9</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>11</b>
<b>JUSTIFICACIÓN</b>	<b>17</b>
<b>OBJETIVO GENERAL</b>	<b>19</b>
<b>OBJETIVOS PARTICULARES</b>	<b>19</b>
<b>HIPÓTESIS</b>	<b>19</b>
<b>CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO</b>	<b>21</b>
<b>1.1. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA</b>	<b>21</b>
<b>1.2. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA</b>	<b>22</b>
1.2.1. Mecanismo de reacción en fotocatalisis heterogénea	24
1.2.2. Parámetros que influyen en el proceso	26
1.2.3. Aplicaciones en el tratamiento de aguas residuales	32
<b>1.3. TiO<sub>2</sub> COMO CATALIZADOR</b>	<b>33</b>
1.3.1. Propiedades del dióxido de titanio	33
1.3.2. Fases cristalinas: rutilo, anatasa y brokita	34
1.3.3. Métodos de caracterización	37
1.3.4. Difracción de rayos X	39
1.3.5. Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo	40
<b>1.4. REACTORES SOLARES PARA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA</b>	<b>41</b>
1.4.1. Colector de parábola compuesta (CPC)	42
1.4.3. Diseño geométrico de colectores CPC	43
1.4.4. Consideraciones para su elaboración	45
<b>1.5. TRICLOSÁN: CONTAMINANTE DE PREOCUPACIÓN EMERGENTE</b>	<b>46</b>
1.5.1. Características fisicoquímicas	46
1.5.2. Foto-oxidación de triclosan	47
1.5.3. Presencia en el medio ambiente	48
<b>1.6. DISEÑO DE EXPERIMENTOS FACTORIALES</b>	<b>49</b>
1.6.1. Introducción al diseño de experimentos	49
1.6.2. Diseño factorial de dos factores	50
<b>1.7. ANÁLISIS DE VARIANZA</b>	<b>51</b>
1.7.1. Hipótesis estadísticas	51
1.7.2. ANOVA de un factor o una vía	52
1.7.3. ANOVA de dos factores o dos vías	53
1.7.4. Pruebas de comparación de medias	55

<b>CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	<b>59</b>
<b>2.1. CARACTERIZACIÓN DE FOTOCATALIZADORES DE TiO<sub>2</sub></b>	<b>59</b>
2.1.1. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo	59
2.1.2. Difracción de rayos X	60
<b>2.2. OXIDACIÓN DE TRICLOSAN MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA</b>	<b>61</b>
2.2.1. Fotoreactor tipo CPC	61
2.2.2. Orientación del fotoreactor	63
2.2.3. Preparación de la solución de triclosán	64
2.2.4. Parámetros constantes	65
2.2.5. Espectro UV-vis de triclosán	67
2.2.6. Fotocatalizadores empleados	68
2.2.7. Diseño experimental	68
2.2.8. Prueba de fotólisis	69
2.2.9. Prueba de oxidación de TCS con agente oxidante	69
2.2.10. Pruebas de oxidación por fotocátalisis heterogénea	70
<b>2.3. DETERMINACIÓN DE CONCENTRACIÓN DE TRICLOSAN</b>	<b>70</b>
2.3.1. Espectrofotometría UV-vis	70
2.3.2. Medición de irradiancia.	71
<b>CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS</b>	<b>73</b>
<b>3.1 CARACTERIZACIÓN</b>	<b>73</b>
3.1.1. Tamaño de partícula.	73
3.1.2. Microanálisis por dispersión de energía de rayos X (EDS)	78
3.1.3. Tamaño de cristal	81
<b>3.2. PRUEBAS ADICIONALES</b>	<b>86</b>
3.2.1. Fotólisis	86
3.2.2. Oxidación de TCS con persulfato de sodio	88
<b>3.3. OXIDACIÓN DE TRICLOSÁN POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA CON TiO<sub>2</sub></b>	<b>89</b>
3.3.1. Pruebas con TiO <sub>2</sub> en ausencia del agente oxidante	89
3.3.2. Pruebas con TiO <sub>2</sub> . Efecto de persulfato de sodio	90
3.3.3. Cinética de reacción	94
3.3.4. Análisis de Variancia (ANOVA de dos factores)	98
3.3.5. Relación de las propiedades físicoquímicas del fotocatalizador con la eficiencia de degradación	106
<b>3.4. PROCESO DE OXIDACIÓN DE TRICLOSAN POR FOTOCATÁLISIS</b>	<b>108</b>

<b>CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES</b>	<b>111</b>
<b>APÉNDICE</b>	<b>113</b>
<b>REFERENCIAS</b>	<b>121</b>





## JUSTIFICACIÓN

El triclosán es considerado un contaminante de preocupación emergente, debido a su amplia distribución en productos de cuidado personal, por lo que su principal fuente de entrada al medio ambiente es a través de las aguas de desecho domésticas. La falta de eficacia en los métodos convencionales de tratamiento de aguas residuales para la remoción de compuestos de difícil remoción, como el triclosán, propicia el incremento de la dosis de este contaminante en diversas fuentes de agua. Numerosos estudios afirman que se ha encontrado triclosán en agua de mar, ríos e incluso en productos alimenticios regados con agua residual (Gillis *et. al.*, 2016; He *et. al.*, 2016; Wu *et. al.*, 2013).

Por otra parte, la oxidación de triclosán por fotólisis genera subproductos de mayor toxicidad como dioxinas y clorofenoles, compuestos bien conocidos y controlados por la legislación en muchos países (Aranami *et. al.*, 2007). Se ha demostrado también que por fotocátalisis heterogénea se disminuye la generación de dioxina y clorofenol para obtener fenol y ácido benzoico, hasta llegar a una completa mineralización de triclosán (Hyun *et. al.*, 2009).

La fotocátalisis heterogénea con dióxido de titanio es considerada como una eficiente técnica de tratamiento de agua con triclosán; sin embargo, al ser un compuesto de difícil remoción, los tiempos de reacción suelen ser prolongados, por lo que el área de investigación en fotocátalisis se está enfocando al diseño de fotocatalizadores con propiedades que incrementen la eficiencia de oxidación fotocatalítica o bien condiciones tanto en el sistema de reacción como en el diseño de reactores que favorezcan e incrementen la eficiencia de reacción.

La actividad fotocatalítica del dióxido de titanio es una variable que se encuentra ligada a su estructura cristalina, el tamaño de cristal, la superficie específica y la estructura porosa. Por lo anterior, en el presente proyecto se pretende caracterizar tres fotocatalizadores mediante la técnica de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido de emisión de campo, se estudiará el efecto de las propiedades del fotocatalizador (tamaño de partícula y estructura cristalina) y el adición de un agente oxidante al medio, sobre la oxidación fotocatalítica de triclosán en agua.



## OBJETIVO GENERAL

- Caracterizar tres diferentes fotocatalizadores de  $\text{TiO}_2$ , para evaluar el efecto de sus propiedades fisicoquímicas (tamaño de partícula y fase cristalina), así como la variación de concentración de un oxidante, sobre la oxidación fotocatalítica de triclosán en agua, en un reactor tipo CPC (Colector de parábola compuesta).

## OBJETIVOS PARTICULARES

- Caracterizar tres fotocatalizadores empleando las técnicas de difracción de rayos X y microscopia electrónica de barrido de emisión de campo.
- Oxidar eficientemente triclosan acuoso mediante fotocátalisis heterogénea solar.
- Estudiar el efecto de las fases cristalinas y el tamaño de partícula en la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$ .
- Estudiar el efecto de la concentración de oxidante persulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) en la oxidación fotocatalítica de triclosán, para los tres fotocatalizadores.

## HIPÓTESIS

Las propiedades del fotocatalizador  $\text{TiO}_2$ , tamaño de partícula y cristal, así como la fase cristalina tendrán un efecto sobre la eficiencia de oxidación de TCS.



# CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

## 1.1. PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA

En las últimas décadas se ha percibido que la composición de las aguas residuales ya no es la misma de antes. La cantidad y variedad de contaminantes ha aumentado con los diferentes procesos industriales actuales y la entrada en el mercado de productos domésticos y cuidado personal, cuyos componentes principales llegan a introducirse en el sistema de drenaje (Ortiz *et al.*, 2005). Por ello, la efectividad de los tratamientos de aguas residuales por métodos convencionales se está viendo limitada principalmente por las normativas legales que imponen criterios cada vez más estrictos, cuyo objetivo es lograr una mejor y mayor depuración de las aguas (Herrera, 2014).

En este sentido, los procesos de oxidación avanzada (AOP por sus siglas en inglés) se perfilan como un grupo de nuevas tecnologías eficientes para el tratamiento de aguas contaminadas principalmente para la eliminación de compuestos orgánicos tóxicos y difícilmente biodegradables. Los AOP forman parte del grupo de tratamientos terciarios basados en la generación de especies altamente reactivas, de las cuales destaca el radical hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ). El radical  $\text{HO}^\bullet$  posee un alto potencial de reducción estándar ( $E_0=2.80$  V con referencia al SHE) y su carácter electrofílico permite que la reacción sea rápida y no selectiva para la mayoría de los compuestos orgánicos ricos en electrones hasta su mineralización (Brillas *et al.*, 2016).

Los AOP se clasifican en dos grandes grupos según el método empleado para la generación del radical hidroxilo: técnicas fotoquímicas y no fotoquímicas. La diferencia entre ambas técnicas radica en el tipo de fuente de energía para la oxidación del contaminante: las primeras emplean la radiación ultravioleta y las segundas alguna energía diferente a la luz. Las técnicas clasificadas por cada grupo se indican en la Tabla 1 (Carbajo, 2013).

Varias son las ventajas que ofrecen los AOP en comparación de los métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales industriales. Entre las principales se encuentra el que no se generan otros residuos que requieran tratamiento o eliminación, se puede alcanzar la mineralización total de los contaminantes y también mejorar las características organolépticas de las aguas tratadas (Pey, 2008).

No obstante, en algunos casos el proceso no es económicamente viable, ya que el material o reactivos son de elevado costo, tal es el ejemplo del consumo eléctrico para la generación de ozono y/o para las lámparas UV (Pey, 2008).

No Fotoquímicos	Fotoquímicos
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ozonización en medio alcalino</li> <li>• Ozonización de hidrogeno</li> <li>• Ozonización catalítica</li> <li>• Procesos Fenton y relacionados</li> <li>• Oxidación electroquímica/ electrocatalítica</li> <li>• Radiólisis y tratamiento con haces de electrones.</li> <li>• Descarga electro hidráulica y ultrasonidos.</li> <li>• Oxidación en agua en sub y supercrítica.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fotólisis con radiación ultravioleta</li> <li>• Radiación ultravioleta con peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV)</li> <li>• Radiación ultravioleta con ozono (O<sub>3</sub>/UV)</li> <li>• Radiación ultravioleta con peróxido de hidrógeno - ozono (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>/UV)</li> <li>• Foto-Fenton y relacionados (Fe<sup>2+</sup> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV)</li> <li>• Fotocatálisis heterogénea               <ul style="list-style-type: none"> <li>○ con semiconductores</li> <li>○ con sensibilizadores orgánicos o complejos de metales en transición</li> </ul> </li> </ul>

**Tabla 1:** Clasificación de los procesos de oxidación avanzada para la generación del radical hidroxilo (Carbajo, 2013).

La fotocatalisis con TiO<sub>2</sub> es una técnica que esta siendo estudiada ampliamente ya que promete ser una tecnología verde e innovadora, en la que se logra la mineralización de contaminantes orgánicos hasta obtener compuestos ambientalmente inofensivos (Malato *et al.*, 2009). Entre los contaminantes más representativos están los colorantes, pesticidas, agentes tensoactivos, compuestos fenólicos, aromáticos, y compuestos alifáticos, haloaromáticos, nitrohaloaromáticos y amidas.

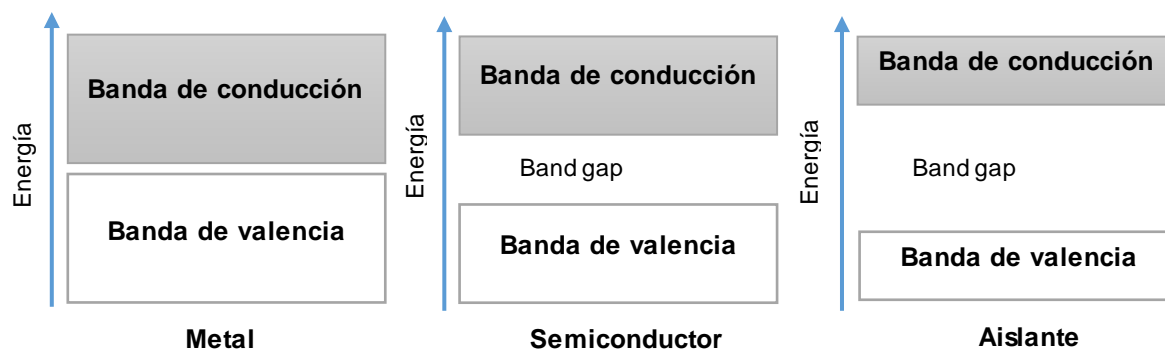
## 1.2. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La base fundamental de muchos de los procesos fotoquímicos es la fotocatalisis que se define como el cambio en la velocidad de una reacción química bajo la acción de la radiación ultravioleta o visible en presencia de una sustancia fotocatalizadora que absorbe la luz y que está implicada en la transformación química de los reactivos (Emeline *et al.*, 2013).

En fotocátalisis se tienen dos tipos de técnicas: el proceso heterogéneo que utiliza semiconductores en suspensión que actúan como fotocatalizadores, y el proceso homogéneo donde se trabaja bajo un sistema en una sola fase. En cualquiera de los casos la fotorreacción inicia tras la absorción de un fotón; sin embargo, las especies que interaccionan son distintas (Bandala, 2004).

Los fotocatalizadores utilizados para fotocátalisis heterogénea, son sólidos cristalinos (semiconductores) cuyas propiedades electrónicas permiten la generación del par  $e^-/h^+$  las cuales pueden ser descritas mediante la teoría de band gap. Esta teoría propone el acomodo energético en dos bandas: la banda de conducción (BC) de más baja energía que se encuentra desocupada; la banda de valencia (BV) de mayor energía y ocupada por electrones (León, 2010).

Los semiconductores poseen un intervalo de banda intermedio que representa una zona prohibida de alta energía (difícilmente accesible para los electrones) llamada brecha energética, banda prohibida o también Band gap (León, 2010). Esta brecha energética no está presente en materiales conductores, pero en materiales aislantes es tan alta que no es posible promover electrones de la BV a la BC. La Figura 1 representa rápidamente la brecha energética de los diferentes materiales mencionados.



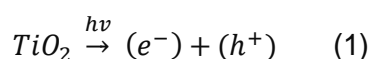
**Figura 1:** Ilustración de los estados electrónicos de metales, semiconductores y aislantes, adaptada de Morten (2014).

En general, las propiedades fotocatalíticas de los semiconductores dependen de varios factores: la posición del nivel energético; la movilidad y la vida media del electrón foto-generado y los huecos, así como el coeficiente de absorción de la luz (Saliby *et al.*, 2016).

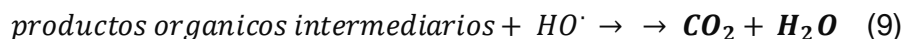
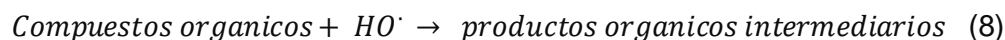
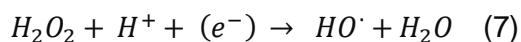
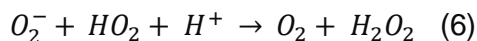
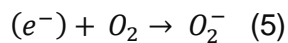
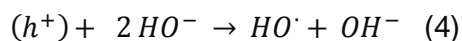
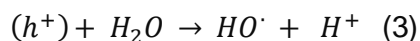


### 1.2.1. Mecanismo de reacción en fotocatalisis heterogénea

El proceso fotocatalítico inicia cuando sobre un semiconductor incide un fotón de luz con igual o mayor energía que la de band gap, lo cual promueve un electrón ( $e^-$ ) de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), generándose simultáneamente un hueco positivo ( $h^+$ ) en la BV, como se representa en la ecuación 1 (Luna, 2013). Estos portadores de carga ( $e^-$  y  $h^+$ ) son los principales responsables de la generación de especies activas que eliminan las moléculas. Este par puede recombinarse, con liberación de energía y ser reemitidos como luz o calor (ecuación 2), o pueden migrar a la superficie del catalizador (Saliby *et al.*, 2016).



En suspensión acuosa, el mecanismo de activación surge a partir de la reacción entre los huecos ( $h^+$ ) con el agua adsorbida (ecuación 3) y los grupos  $HO^-$  (ecuación 4) para generar los radicales  $HO^\circ$ , la especie altamente oxidante. Por su parte, los electrones libres ( $e^-$ ) reaccionan con el oxígeno adsorbido  $O_2$ , y de esta manera obtener el anión superóxido  $O_2^-$  (ecuación 5) que también contribuye en la producción de radicales hidroxilos (ecuación 6 y 7). Finalmente, todos los radicales hidroxilos obtenidos reaccionan con los contaminantes orgánicos hasta llegar su mineralización como se presenta en las ecuaciones 8 y 9 (Ramesh *et al.*, 2016).



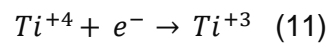
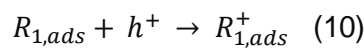
Cuevas (2007) y Kamble *et al.*, (2006) proponen otras etapas intermedias a considerar como las siguientes:

Etapa de adsorción:

En esta etapa se considera la adsorción que puede darse para: agua en forma disociada y molecular, el contaminante y el radical hidroxilo, en la superficie del catalizador.

Etapa de aceptación de cargas:

Las cargas migran a la superficie del semiconductor para interactuar con especies aceptores de carga, que permitirán además de la formación del radical hidroxilo, la oxidación del compuesto orgánico  $R_1$  (ecuación 10), o simplemente una reacción con otro aceptor de carga (ecuación 11).

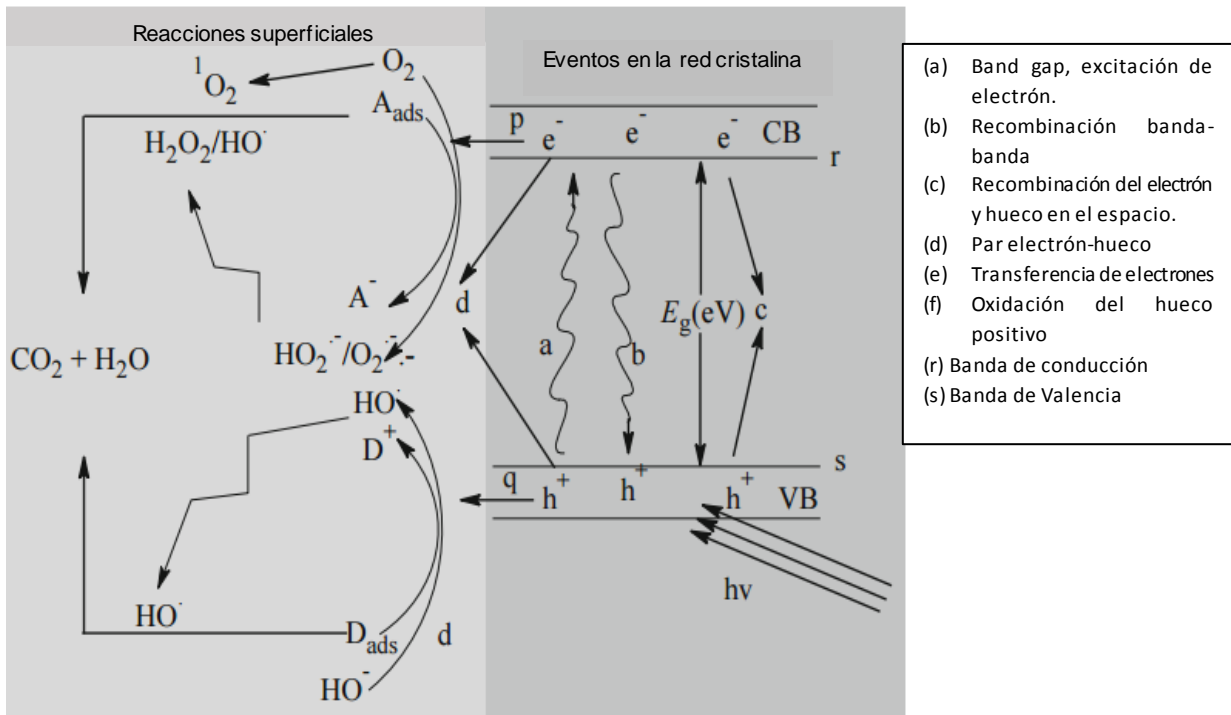


Ataques del radical hidroxilo:

En esta etapa se plantean cuatro formas de ataque tanto en solución como en la superficie del catalizador:

- radical y compuesto orgánico ( $R_1$ ) se encuentran adsorbidos;
- radical libre y  $R_1$  adsorbido;
- radical adsorbido y  $R_1$  libre cercano a la superficie del catalizador;
- reacción entre las dos especies libres en el fluido

El mecanismo de reacción fotocatalítico es más que la generación del par electrón hueco y radicales hidroxilos. Todas las reacciones involucradas son importantes y necesarias para todo el proceso. La Figura 2 representa un diagrama del mecanismo desde la absorción de luz ultravioleta para la excitación del electrón en la banda de valencia, hasta la generación de todas las especies o radicales y la relación que guardan entre si las reacciones efectuadas.



**Figura 2:** Banda de energía con las reacciones centrales en la oxidación fotocatalítica de semiconductores. Adaptada de Gaya (2014).

### 1.2.2. Parámetros que influyen en el proceso

En fotocatalisis heterogénea repercuten ciertos parámetros que influyen cualitativa y cuantitativamente en el proceso de oxidación-reducción y que, como consecuencia, resultan determinantes en la eficiencia global de la reacción. Entre dichos parámetros los más relevantes son: concentración inicial del contaminante, radiación UV solar, masa de catalizador, pH, temperatura, flujo radiante y concentración de oxígeno.

**Concentración inicial del contaminante.** Las reacciones de oxidación-reducción en fotocatalisis heterogénea están basadas en la adsorción de las especies y en diversas investigaciones se ha comprobado que a excesivas concentraciones de sustrato la superficie semiconductor tiende a saturarse, por lo que la eficiencia fotocatalítica se ve disminuida. Las moléculas adheridas a la superficie del fotocatalizador son más susceptibles a oxidación directa, pero la oxidación varía dependiendo el compuesto y su naturaleza química, así como del comportamiento de adsorción. (Gaya, 2014).

La mayoría de los autores coinciden en que la tasa de fotomineralización de contaminantes orgánicos con TiO<sub>2</sub> irradiado se ajusta al esquema cinético Langmuir-Hinshelwood. Según este modelo, representado en la ecuación 12, la velocidad de

reacción ( $r$ ) es directamente proporcional a la fracción de superficie cubierta por el sustrato ( $\theta_x$ ) (Malato *et al.*, 2009).

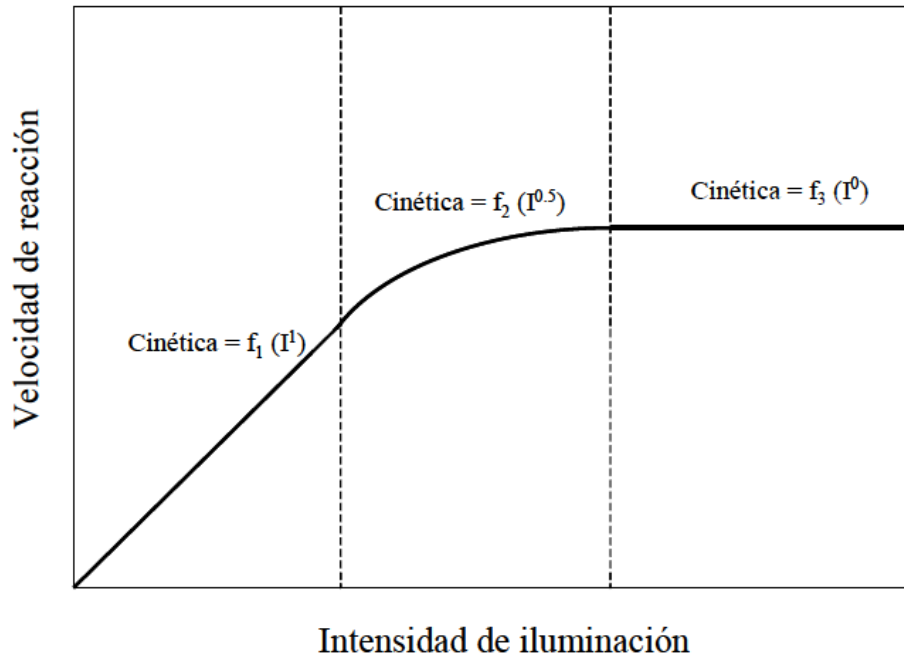
$$r = - \frac{dC}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r KC}{1 + KC} \quad (12)$$

Donde  $k_r$  es la constante de velocidad de reacción,  $C$  es la concentración de  $X$  o contaminante,  $K$  es la constante de adsorción de Langmuir de la especie  $X$ . Cabe destacar que los valores de las constantes son influenciados por el pH, la temperatura, la masa y características del catalizador y la intensidad de radiación, además de las propiedades de los compuestos involucrados.

Pese a que la teoría de Langmuir-Hinshelwood ha sido bastante útil en el modelado del proceso, generalmente se acepta que tanto las constantes de velocidad como los órdenes de reacción son sólo "aparentes". Sirven para describir la tasa de oxidación y pueden utilizarse para la optimización del reactor, pero no tienen significado físico y no pueden utilizarse para identificar procesos superficiales (Malato *et al.*, 2009).

**Intensidad de la radiación.** La gran ventaja de fotocatalisis heterogénea es aprovechar la radiación solar. Sin embargo, de toda la radiación incidente el 7.8% corresponde a la región ultravioleta, 4.3% a la visible y 44.9% al infrarrojo cercano (Carbajo, 2013). Tomando en cuenta al dióxido de titanio como fotocatalizador, solo se podrá generar pares  $e^-/h^+$  al absorber cualquier radiación igual o mayor al valor de su band-gap (3.0 - 3.2 eV) es decir a longitudes de onda inferiores a 390nm (Mejía *et al.*, 2004). Por ende, la energía del espectro solar aprovechable es muy reducida al corresponder con la radiación UV. Cabe destacar que de esta energía se estima que aproximadamente un 50% de los fotones UV se encuentran disponibles en la componente difusa. Por ello, resulta necesario el diseño de dispositivos capaces de captar la radiación y dirigirlas al sistema de reacción (Blanco *et al.*, 2001).

La Figura 3 muestra esquemáticamente la influencia de la intensidad de la radiación sobre la velocidad de reacción. El cambio de un orden parcial de 1 a 0.5 significa que la recombinación del par  $e^-/h^+$  comienza a limitar el aprovechamiento de los fotones disponibles, y el cambio a un orden cero indica que el sustrato no puede generar más pares aun cuando aumente la intensidad de la radiación (Blanco *et al.*, 2001). Estos resultados son especialmente relevantes para el diseño de los colectores solares.



**Figura 3:** Dependencia de la velocidad de reacción con la intensidad de iluminación (Blanco *et al.*, 2001).

Se ha demostrado, para las reacciones fotocatalíticas, que la velocidad de reacción es proporcional al flujo radiante. Por ello, en la determinación de constantes cinéticas resulta importante considerar la radiación (flujo fotónico absorbido por el catalizador) como una variable independiente. Usualmente se suele trazar la concentración del sustrato en función del tiempo, sin embargo, se pasa por alto las diferencias en la radiación incidente durante el experimento (Malato *et al.*, 2009).

**Análisis cinético con base en la energía.** Si la irradiancia solar global en el ultravioleta,  $G_{UV,G}$ , es constante con respecto al tiempo  $t$ , el expresar la conversión con respecto a la energía UV recibida ( $E_{acc}$ ) se representa como (Morales Mejía, 2016):

$$E_{acc} = \int_0^t G_{UV,G} \cdot dt = G_{UV,G} \cdot t ; \quad \frac{dE_{acc}}{dt} = G_{UV,G} \text{ y } dt = \frac{dE_{acc}}{G_{UV,G}} \quad (13)$$

Al sustituir esta expresión en la ecuación de L-H se obtiene (Morales Mejía, 2016):

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{G_{UV,G} \cdot dC_A}{dE_{acc}} = k \cdot \frac{K \cdot C_A}{1 + K \cdot C_A} \quad (14)$$

$$r' = -\frac{dC_A}{dE_{acc}} = G_{UV,G} \cdot k \cdot \frac{K \cdot C_A}{1 + K \cdot C_A} \quad (15)$$

Donde  $k$  es la constante de cinética de reacción y  $K$  la constante de adsorción.

Como  $G_{UV,G}$  y  $k$  son constantes y pueden agruparse como  $k' = G_{UV,G} \cdot k$ , la ecuación anterior puede ser resuelta como (Morales Mejía, 2016)

$$\frac{\ln\left(\frac{C_{A_0}}{C_A}\right)}{(C_{A_0} - C_A)} = -K + k' \cdot K \cdot \frac{(E_{acc} - E_{acc_0})}{C_{A_0} - C_A} \quad (16)$$

Al simplificar la Ecuación previa, con  $C_A < 1 \times 10^{-3}$  M y  $E_{acc_0} = 0$  Joule, se llega a una expresión útil, con  $E_{acc}$  en lugar de  $t$  y con las constantes  $k \cdot K \cdot G_{UV,G}$  agrupadas (Morales Mejía, 2016)

$$k_{app}': -\ln\left(\frac{C_A}{C_{A_0}}\right) = k_{app}' \cdot (E_{acc} - E_{acc_0}) \rightarrow k_{app}' \cdot E_{acc} \quad (17)$$

Al considerar solamente a la energía acumulada  $E_{acc}$  como la variable cinética, sustituyendo con ésta al tiempo  $t$  en la Ecuación  $r = -\frac{dC_A}{dt} = k \cdot \frac{K \cdot C_A}{1 + K \cdot C_A}$ , donde  $k_E$  es la constante cinética basada en la energía, mol/(L·Joule) se tiene (Morales Mejía, 2016):

$$r' = -\frac{dC_A}{dE_{acc}} = k_E \cdot \frac{K \cdot C_A}{1 + K \cdot C_A} \quad (18)$$

La cual se resuelve y da la expresión implícita

$$\frac{\ln\left(\frac{C_{A_0}}{C_A}\right)}{(C_{A_0} - C_A)} = -K + k_E \cdot K \cdot \frac{(E_{acc} - E_{acc_0})}{C_{A_0} - C_A} \quad (19)$$

Y para el caso con  $C_{A_0} < 0.001$  M, la Ecuación anterior se simplifica para llegar a:

$$-\ln\left(\frac{C_A}{C_{A_0}}\right) = k_{Eapp} \cdot (E_{acc} - E_{acc_0}) \quad (20)$$

La cuál es una expresión linealizable que también permite determinar  $k_E$  (o bien,  $k_{Eapp} = k_e K$ ) y  $K$  para un sistema experimental (las constantes cinéticas están basadas en la dosis de energía UVA,  $E_{acc}$ , expresada en Joules o Einsteins).

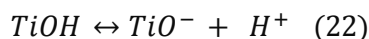
**Masa de catalizador.** En diversas evaluaciones se ha percibido que la velocidad de fotomineralización de un contaminante aumenta con la concentración del catalizador. Sin embargo, existe un valor límite que está representado por el momento en que todas las partículas del semiconductor se encuentran totalmente iluminadas. Al sobre pasar dicho

límite, la turbidez adicional ocasionada por las partículas dificulta la penetración de fotones hasta todas las partículas ubicadas en las regiones más internas del fotoreactor (Malato *et al.*, 2013).

Por lo anterior, es conveniente considerar la masa óptima de catalizador con el fin de evitar el exceso y asegurar la absorción total de fotones eficientes. Además, en la literatura se indica que el valor límite del catalizador depende de la geometría y las condiciones de trabajo del fotoreactor. Se sugiere incluso a la radiación incidente y la longitud de la trayectoria en el reactor como variables sustanciales que determinan la concentración óptima de catalizador.

**Valor de pH.** Las aguas residuales industriales suelen tener valores de pH ácidos o básicos, y esto puede causar efectos sobre la eficiencia fotocatalítica del dióxido de titanio. De acuerdo con el estudio de Malato *et al.*, (2009) el pH de la solución acuosa afecta significativamente al dióxido de titanio, incluyendo la carga sobre las partículas, el tamaño de los agregados que forma y las posiciones de las bandas de conducción y valencia. Por lo tanto, es algo sorprendente que la velocidad de mineralización fotocatalítica no se encuentre normalmente dependiente del pH entre valores comprendidos entre 4 y 10.

El rango de pH en el que se considera no hay efecto sobre la eficiencia fotocatalítica, está estrechamente relacionado con el punto isoeléctrico. Para un catalizador anfótero, dicho punto representa una condición donde a cierto pH su carga superficial es cero o neutra (Cardona *et al.*, 2011). El pH de la carga cero ( $pH_{pzc}$ ) para el P25 Degussa (70% anatasa; 30% rutilo) se encuentra alrededor de 6.5 (Blanco *et al.*, 2001). A valores de  $pH < pH_{pzc}$ , la superficie del catalizador se cargará negativamente debido a la mayor presencia de  $HO^\ominus$ . Si el  $pH > pH_{pzc}$ , ocurrirá lo contrario (presencia predominante de  $H^+$ ), como se encuentra representado en las siguientes ecuaciones (Fincur, 2016; Malato *et al.*, 2009):



Rubiano *et al.*, (2005) demostró que se logra una mejor degradación de los compuestos fenólicos bajo condiciones ácidas, específicamente, en valores de pH cercanos y por debajo del punto isoeléctrico del catalizador. Por otro lado, los resultados obtenidos al elevar el pH por encima de 9, muestran menores conversiones del contaminante y la coagulación de la suspensión de dióxido de titanio, lo que dificulta su posterior separación

por filtrado. Lo anterior se atribuye a que, a elevados valores de pH, la carga superficial del semiconductor es predominantemente negativa, lo que dificulta la adsorción de muchos intermediarios aromáticos hidroxilados ya que, probablemente, a ese pH dichos compuestos existen como especies aniónicas (Rubiano *et al.*, 2005).

**Temperatura.** El efecto de la temperatura sobre el proceso fotocatalítico interfiere principalmente en el proceso de adsorción-desorción de reactivos y producto final respectivamente, además de que se sabe que la actividad fotocatalítica disminuye a muy bajas o muy altas temperaturas. A muy bajas temperaturas (0°C) la energía de activación aparente aumenta, la limitante de la velocidad es la desorción del producto final (Gaya, 2014).

Por otra parte, a temperaturas por arriba de los 80°C, y cercanas al punto de ebullición del agua, la adsorción exotérmica de los reactivos se desvirtúa y se convierte ahora en la etapa limitante de la velocidad. Correspondientemente, la actividad decrece y la energía de activación aparente se vuelve negativa. El aumento de la temperatura puede incrementar la velocidad de oxidación del sustrato orgánico en la interface, pero disminuirá la adsorción del contaminante y del O<sub>2</sub> sobre el catalizador, así como la concentración de oxígeno disuelto (Montiel, 2013). Por ello el intervalo de temperatura que se considera óptimo durante el proceso se encuentra entre 20 y 80°C.

**Uso de oxidantes químicos.** Además del oxígeno como aceptor de cargas, existe otra estrategia para inhibir la recombinación por  $e^-/h^+$ , que consiste en adicionar otra especie oxidante al medio. Al optar por el uso de oxidantes químicos adicionales es posible generar radicales HO<sup>•</sup> y otras especies oxidantes con las cuales se incrementa la velocidad de oxidación. Además, con esta alternativa se soluciona el problema derivado por la baja concentración de O<sub>2</sub> en el medio de reacción, del cual carecen significativamente las aguas residuales (Cuevas, 2007).

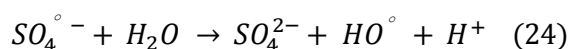
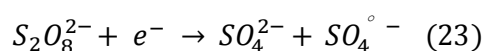
Así, como a determinada masa de catalizador la eficiencia fotocatalítica se ve afectada en el proceso, también debe dosificarse la concentración de cualquier oxidante. Esto es porque a una elevada concentración se promueve la adsorción competitiva entre el oxidante y los contaminantes en la superficie del fotocatalizador (Cuevas, 2007).

**Persulfato como oxidante en fotocatalisis heterogénea.** El peróxido de hidrógeno como agente oxidante en fotocatalisis heterogénea, ha sido probado y estudiado para la eliminación de diversos contaminantes. Sin embargo, el persulfato de sodio ha cobrado



gran interés, pues además de ser un poderoso agente oxidante con potencial estándar de  $E^\circ=2.01$  eV, es también fuente de generación del anión sulfato ( $SO_4^{\circ-}$ ) mediante radiación UV a una longitud de onda inferior que 270nm (Malato *et al.*, 2009). Esta particularidad del persulfato lo posiciona como un agente oxidante benéfico para la neutralización de toxinas.

La función del persulfato es evitar y reducir la probabilidad de recombinación, genera radicales  $HO^\circ$  adicionales (ecu. 24) y a su vez radicales  $SO_4^{2\circ-}$  (ecu. 23) que son también fuertemente oxidantes durante el proceso. Las reacciones en las que el persulfato está involucrado son las siguientes:



Se ha comprobado en ausencia de luz y  $TiO_2$  que el persulfato de sodio como agente oxidante no da lugar a un fenómeno apreciable de oxidación. En cambio, bajo iluminación se lleva a cabo una oxidación fotoquímica que tiende a incrementarse al añadir dióxido de titanio. Este comportamiento fue estudiado en la oxidación del compuesto pentaclorofenol de acuerdo con lo reportado por Blanco *et al.*, (2001).

### 1.2.3. Aplicaciones en el tratamiento de aguas residuales

Diversas investigaciones evalúan el desempeño del fotocatalizador  $TiO_2$  en la oxidación de importantes compuestos orgánicos, y en su caso, no biodegradables como los plaguicidas. En este sentido el proceso de oxidación fotocatalítica promete la completa mineralización del contaminante. Entre los pesticidas más utilizados a nivel mundial y que han sido causa de importantes investigaciones son isoproturón (López *et al.*, 2013), la atrazina, el ácido 2,4-diclorofenoxiacético y el paraquat (Carbajo, 2013)

Por su parte, los productos farmacéuticos y de cuidado personal son una nueva clase de contaminantes, denominados en los últimos años como contaminantes de preocupación emergente (CPE). Estos son compuestos químicos de uso cotidiano de los cuales rara vez se tiene conocimiento sobre los posibles riesgos potenciales para la salud humana y medio ambiente; su regulación legal es poco satisfactoria pese a que su principal ruta de entrada al ambiente es el agua residual por el sistema de drenaje (Sánchez, 2012).

Eliminar los CPE es difícil, debido a la escasa eficiencia de ciertos métodos de tratamiento de aguas residuales (Gaya, 2014). Sin embargo, la mayoría de los compuestos y sus metabolitos son degradados casi en su totalidad por procesos de oxidación avanzada como la fotocátalisis heterogénea. Entre los que se pueden mencionar omeprazol (Luna *et al.*, 2013), carbamazepina (Solis, 2013), triclosan (Martínez, 2014), naproxeno (Sánchez, 2012), alproxolam (Fincur, 2016), paracetamol e ibuprofeno.

La fotocátalisis heterogénea está siendo aceptada como una tecnología de tratamiento avanzada debido a las varias ventajas y el potencial que ofrece frente a métodos convencionales (Gaya, 2014). Se está buscando incluso, la manera de integrar ambos métodos en un futuro y de esta manera asegurar la máxima eliminación de los contaminantes. Se ha propuesto también su acoplamiento con tratamientos biológicos puesto que son económicamente viables y los más compatibles con el medio ambiente (Malato *et al.*, 2009).

Recientemente se realizan trabajos de investigación que ponen a prueba la eficiencia de esta técnica en la eliminación de microorganismos. Lo que ha llevado a considerarse como una buena alternativa para la eliminación de diferentes tipos de bacterias. En un estudio realizado por Murcia *et al.*, (2016) se comprobó la eficiencia de fotocatalizadores de Pt-TiO<sub>2</sub> con propiedades bactericidas para la eliminación total de *Escherichia coli*.

### **1.3. TiO<sub>2</sub> COMO CATALIZADOR**

El dióxido de titanio es uno de los nanomateriales más investigados en las últimas décadas con gran potencial de aplicación en el área de energía y medio ambiente (Cuevas, 2007). En fotocátalisis heterogénea es considerado el semiconductor por excelencia, ya que no es selectivo en la oxidación de contaminantes, es un compuesto químicamente inocuo, tiene una excelente resistencia a la corrosión química y fotoquímica, y fácilmente asequible gracias a su bajo costo.

#### **1.3.1. Propiedades del dióxido de titanio**

El TiO<sub>2</sub> es un material que se encuentra dentro de las sustancias más blancas que existen, refleja prácticamente toda la radiación visible y mantiene su color en forma permanente (Rosales, 2010). Ha demostrado ser el semiconductor más indicado en

cuestiones ambientales destacándose su aplicación potencial en la conversión de energía solar limpia y purificación ambiental (Mokhbi *et al.*, 2014).

Su principal uso es en el tratamiento de aguas residuales para la oxidación de una gran variedad de compuestos orgánicos. Razón que ha llevado a considerarlo la base fundamental de la fotocatalisis. En este ámbito destacan, su gran estabilidad química en solución acuosa, elevada actividad fotocatalítica, económicamente rentable y supone ser el más indicado para trabajar en un amplio intervalo de pH (Luna *et al.*, 2013).

Respecto a su uso en fotocatalisis, existe un inconveniente que lo condiciona: y es la amplia brecha de banda prohibida (3.2 eV para anatasa y 3.0 eV para rutilo), cuya región del espectro electromagnético corresponde a la ultravioleta (Mohamed *et al.*, 2016); por lo tanto, la longitud de onda necesaria para la excitación de sus electrones se encuentra a valores menores de 390 nm (Villa *et al.*, 2010). No obstante, es posible mejorar el desempeño de este fotocatalizador por diferentes alternativas, entre las que se puede mencionar la modificación a su estructura mediante el control del tamaño cristalino, acoplamiento de semiconductores y dopaje.

El manejo de las propiedades cristalográficas, estructurales y electrónicas a nanoescala, ha cobrado importancia debido a la relación que guarda la actividad fotocatalítica respecto a las propiedades y disponibilidad de la superficie irradiada (Shan *et al.*, 2009).

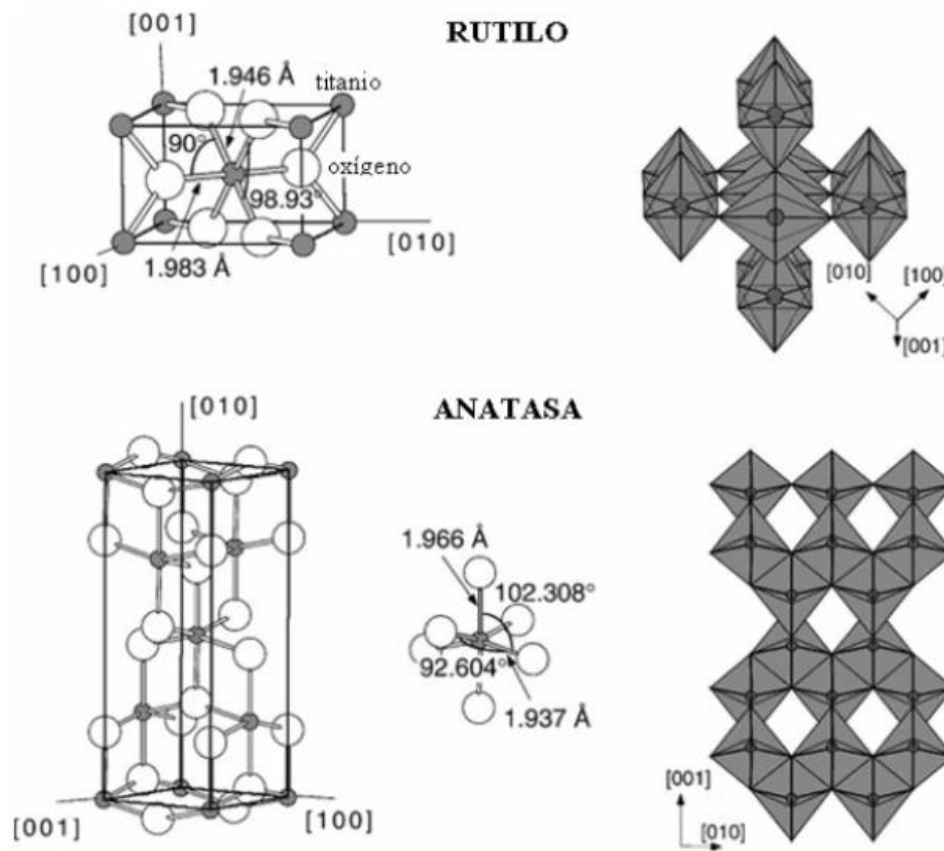
### 1.3.2. Fases cristalinas: rutilo, anatasa y brookita

Se conocen principalmente tres fases cristalinas: anatasa, rutilo, y brookita, aunque algunos autores mencionan una cuarta forma cristalina denominada  $\alpha$ -TiO<sub>2</sub> (Hernández y Medina, 2015). Las fases anatasa y rutilo presentan estructura tetragonal, aunque ambas son estables, únicamente la fase rutilo se obtiene a temperaturas por arriba de los 800°C. Por debajo de esta temperatura la fase brookita es susceptible a formarse, su estructura es ortorrómbica, y es la de mayor inestabilidad.

Todas las estructuras están constituidas por octaedros TiO<sub>6</sub> pero difieren en su apilamiento. En la estructura tetragonal, a forma de un octaedro cada ión O<sup>-2</sup> está dispuesto en cada vértice y en el centro se encuentra el ión Ti<sup>+4</sup>, de esta manera cada oxígeno está rodeado por tres titanios que están en un plano y que forman un triángulo casi equilátero. La diferencia entre la fase anatasa y rutilo es el número de aristas que

comparten los octaedros, para la primera los octaedros comparten 4 aristas mientras que en fase rutilo sólo dos aristas son compartidas (Méndez, 2012).

La Figura 4 muestra las estructuras cristalinas de las fases anatasa y rutilo, representadas por el bloque constructor de un octaedro, se indican además la longitud de enlace y ángulos de coordinación del átomo de Ti y del lado derecho se representa el diferente apilamiento de los octaedros de acuerdo a Méndez (2012).



**Figura 4:** Estructuras cristalinas de anatasa y rutilo (Méndez, 2012).

La Tabla 2 hace referencia a los datos cristalográficos de los tres diferentes polimorfos del  $\text{TiO}_2$ , de acuerdo con lo descrito por Mohamed y Rajeev (2016). La diferencia de algunas unidades entre una y otra fuente puede variar de 0.001 a 0.003 unidades.

Parámetros de Celda	Fase Cristalina		
	Rutilo	Anatasa	Brokita
Estructura cristalográfica	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrómbica
Grupo espacial	P4 <sub>2</sub> /mm	I4 <sub>1</sub> /amd	Pcab
Parámetros de celda (A)	a= 4.5933 c= 2.9592	a= 3.7852 c= 9.5139	a= 9.1819 b= 4.4558 c= 5.1419
Z (moléculas/celda)	2	4	8
Ti coordinación	6	6	6
Densidad	4.24	3.83	4.17
Ti – O distancias (A)	2 a 1.946 4 a 1.984	2 a 1.937 4 a 1.964	2 a 1.993 1 a 1.865 1.919 1.945 2.04

**Tabla 2.** Datos cristalográficos de los tres principales polimorfos de TiO<sub>2</sub> (Mohamed y Rajeev, 2016).

De acuerdo con Hernández y Medina (2015), la actividad fotocatalítica de un material semiconductor depende tanto de la superficie como de las propiedades estructurales. Las características fisicoquímicas del fotocatalizador que pueden influir de manera ventajosa en la velocidad de reacción son: una elevada área superficial, la distribución del tamaño de partículas uniforme, las posiciones de las bandas de conducción o valencia, la fase cristalina, forma esférica de las partículas y ausencia de porosidad interna (Blanco *et al.*, 2001; Montiel, 2013).

La fase anatasa del dióxido de titanio presenta una mayor actividad fotocatalítica en comparación de las fases rutilo y brokita (Mohamed y Rajeev, 2016). No obstante, el manejo de las propiedades cristalográficas, estructurales y electrónicas a nanoescala, ha cobrado importancia debido a la relación que guarda la actividad fotocatalítica respecto a

las propiedades y disponibilidad de la superficie irradiada por luz (Carrera y Castillo, 2012).

La elevada superficie específica de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  favorece el mejor uso de la luz UV y la concentración de especies fotogeneradas, a la par que se incrementa la velocidad de producción de radicales hidroxilo y la accesibilidad de los reactivos a los sitios catalíticos activos de  $\text{TiO}_2$  (Shan *et al.*, 2009).

### 1.3.3. Métodos de caracterización

Los métodos de caracterización proporcionan información necesaria para clasificar adecuadamente los fotocatalizadores nuevos o modificados preparados como polvos o en películas delgadas. En la actualidad se dispone de una amplia variedad de técnicas analíticas que no solo permiten obtener las propiedades físico-químicas de los semiconductores sino que también ayudan a comprender su funcionamiento interno.

La selección de la técnica de caracterización depende de las propiedades fisicoquímicas que se desean obtener: composición, estructura y topografía elementales, área de superficie y porosidad, propiedades vibratorias y ópticas.

Aunque en la Tabla 3 se hace mención de técnicas de caracterización según la propiedad fisicoquímica por analizar, algunas técnicas permiten obtener información de más de dos propiedades fisicoquímicas. Así por ejemplo el método por Difracción de Rayos X (DRX) al igual que la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), son técnicas indicadas para caracterizar la estructura del semiconductor por fases cristalinas, tamaño de cristal, proporción de las fases detectadas grado de cristalinidad y morfología cristalina (Carbajo, 2013).

Propiedad fisicoquímica	Descripción	Clasificación	Ejemplos
<b>Composición</b>	Proporcionan información sobre la composición del material analizando la naturaleza de las unidades básicas que lo componen.	Pruebas destructivas y No destructivas	Espectroscopia de absorción atómica Rutherford retrodispersión Espectroscopía de pérdida de energía de electrones Espectroscopía de absorción de rayos X
		Tipo de sonda para analizar el material Iones Electrones Fotones.	
<b>Estructura</b>	Información sobre la distribución en el espacio de los átomos o los iones presentes en la masa del material.	Tamaño y forma de partículas	Microscopias electrónicas de transmisión (TEM) y barrido (SEM).
		Fase cristalina	Difracción de Rayos X (DRX) Microscopias vibracionales
		Estructura molecular	Espectrometría de masas (MS)
		Coordinación y valencia	FTIR y Raman, Resonancia de espín electrónico (EPR).
<b>Topografía de superficie</b>	Información sobre la morfología de la superficie de las diferentes partículas.	Tipo de técnica	
		Contacto	Microscopía de fuerza atómica (AFM) y la perfilometría.
		Sin contacto	Microscopía óptica o de barrido electrónico.
		Información textural	
		Tamaño y forma	TEM, SEM, AFM
		Superficie específica (m <sup>2</sup> /g)	Isotermas de adsorción. Microscopía óptica o electrónica.
		Porosidad	Porosimetría de mercurio
<b>Vibratorias</b>	Miden los niveles de energía vibratoria asociados con los enlaces químicos.	Técnicas no destructivas y no invasivas	Espectroscopia infrarroja Espectroscopia Raman

**Tabla 3.** Resumen de las técnicas de caracterización de acuerdo a la propiedad fisicoquímica que se desea analizar (Hernández y Medina, 2015).

#### 1.3.4. Difracción de rayos X

La Difracción de Rayos X (DRX) es un método no destructivo para el análisis de una amplia gama de materiales. Su aplicación para los fotocatalizadores incluye el análisis de fase cualitativo y cuantitativo, la cristalografía y la determinación de su estructura (León, 2010).

El fundamento de esta técnica consiste en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal. La disposición tridimensional ordenada de los átomos permite actuar al cristal como una red de difracción. La difracción del haz da lugar a un patrón de intensidades que pueden interpretarse aplicando la ley de Bragg (Carbajo, 2013; Méndez, 2012). Esta supone que la interacción de un haz de rayos X con un material ordenado, da lugar a interferencias destructivas e interferencias constructivas. Las segundas dan lugar a un patrón de intensidades con máximos, según el ángulo de incidencia ( $\theta$ ) entre el haz y los planos de los átomos ordenados, denominado reflexión de Bragg y representado en la ecuación 25 (Ortíz, 2006).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (25)$$

Donde  $n$  es un entero,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación electromagnética,  $d$  es la separación entre los planos atómicos y  $\theta$  es el ángulo entre los planos atómicos y los ángulos de rayos X incidentes.

La técnica de DRX es especialmente buena para obtener información sobre los mecanismos fotocatalíticos, ya que los huecos de banda pueden cambiar con la fase y la cristalinidad (Carbajo, 2013). El tamaño medio de partícula o cristalito puede calcularse usando la ecuación de Scherrer:

$$t = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (26)$$

Donde  $k$  es el factor de forma (cuyo valor es cercano a 1, pero depende de la forma del cristal),  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $\beta$  es anchura a media altura del pico seleccionado (la mitad de la intensidad máxima),  $\theta$  es el ángulo de Bragg y  $t$  es el tamaño medio del cristal.

El patrón de difracción (difractograma) obtenido en el análisis de DRX se conforma por una serie de líneas o picos de difracción a distintos valores de  $2\theta$ . Las líneas de difracción constituyen un patrón específico para cada estructura cristalina y permite, por tanto,

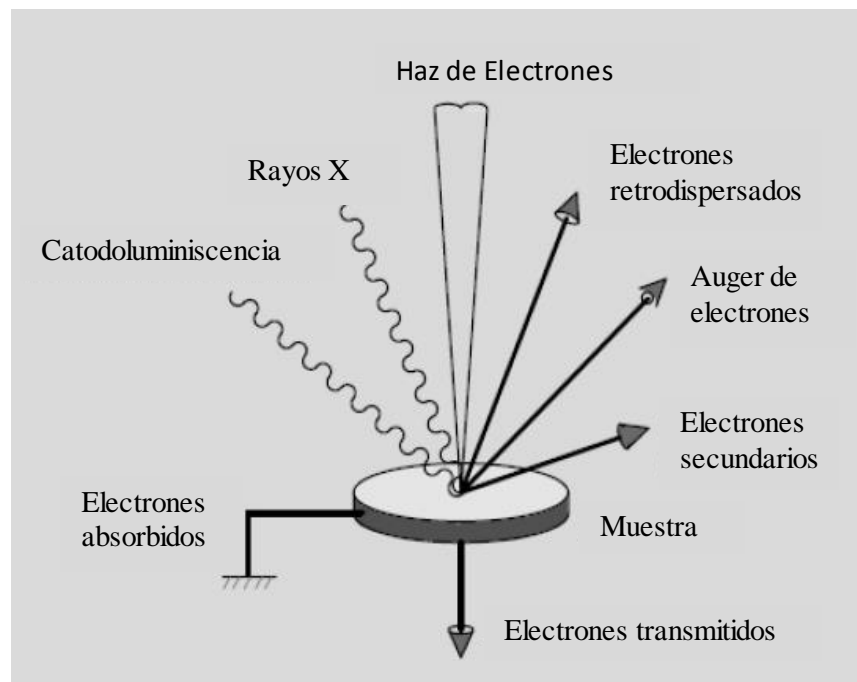


identificar rápidamente el elemento o compuesto de acuerdo a un patrón de difracción de referencia, recogidos de una base de datos.

### 1.3.5. Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo

Esta técnica consiste en un haz electrónico, que atraviesa la columna del microscopio y llega a la muestra. Los electrones incidentes tienen una profundidad de penetración que es directamente dependiente de la energía del haz e inversamente dependiente del número atómico (James, 2015).

De la interacción de electrones con los átomos de la muestra se generan señales, mismas que son captadas con detectores específicos para cada una de ellas, que convierten la señal electrónica para poder proyectarla en una pantalla. Las señales generadas de la interacción electrones-muestra se representan en la Figura 5 (Yañez *et al.*, 2014).



**Figura 5.** Representación de la interacción de electrones y la muestra, y las señales generadas adaptada de Cobos (2017).

- **Electrones secundarios:** emitidos como consecuencia de las ionizaciones surgidas de las interacciones inelásticas. Poseen baja energía (50 eV) y son los

que brindan una imagen de la morfología superficial de la muestra (Yañez *et al.*, 2014).

- **Electrones retrodispersados:** provienen de las interacciones elásticas, tienen alta energía (cercana a la del haz incidente). Son empleados para obtener imágenes de contraste por número atómico y contraste topográfico (Yañez *et al.*, 2014).
- **Rayos x característicos:** se producen cuando un electrón de un orbital interno de un átomo es desalojado por un electrón del haz incidente. La vacancia es llenada con un electrón de un orbital más externo. En este salto el exceso de energía es liberado en forma de radiación electromagnética: rayos x (Yañez *et al.*, 2014).

#### 1.4. REACTORES SOLARES PARA FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La radiación electromagnética, que puede absorber el dióxido de titanio, se encuentra a valores menores a 390nm de longitud de onda, correspondientes a la región UV del espectro electromagnético. La proporción de este tipo de radiación UV es pequeña por lo que se requiere del desarrollo y diseño de dispositivos capaces de captar la radiación y dirigirla al sistema de reacción.

En este sentido se han desarrollado los llamados fotoreactores solares, cuyo objetivo es mejorar la captación de radiación solar y con ello aumentar la efectividad de oxidación fotocatalítica de contaminantes. Los fenómenos ópticos más importantes que sufre la radiación solar en un reactor fotocatalítico son la absorción, la transmisión y la dispersión (Cuevas, 2007).

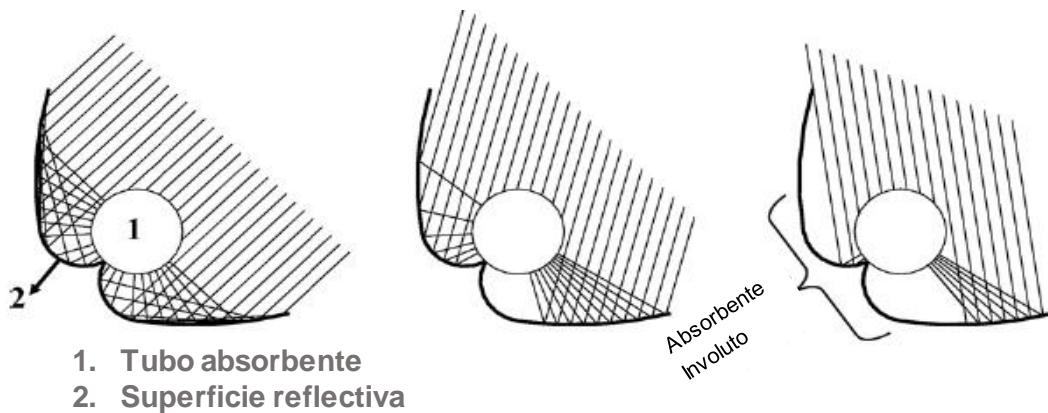
Los reactores solares pueden clasificarse en dos grandes grupos, los sistemas de radiación concentrada y no concentrada. El primer tipo consiste básicamente en los sistemas de canal parabólico (Cuevas, 2007), los cuales se encuentran equipados por sistemas de seguimiento solar. Los captadores solares sin concentración no cuentan con ningún sistema de seguimiento, por lo que se encuentran estáticos y orientados hacia el sol con una inclinación específica que varía dependiendo de la ubicación geográfica. Ejemplos de este tipo de reactor solar son los del tipo placa plana y los tubulares (Cuevas, 2007).

#### 1.4.1. Colector de parábola compuesta (CPC)

Los colectores CPC están compuestos de una superficie altamente reflejante, que sigue la forma de una involuta alrededor de un reactor cilíndrico. Los concentradores CPC no cuentan con sistemas de seguimiento, pese a ello, y gracias a la forma geométrica de la superficie reflectora, pueden alcanzar un factor de concentración de hasta 10 estando estáticos (Salgado, 2007). Se procura además una baja concentración con la finalidad de mantener una temperatura de funcionamiento baja.

Los reactores solares tipo CPC resultan una combinación interesante entre concentradores parabólicos y sistemas con concentración unitaria por lo que pueden capturar tanto la radiación directa como difusa (Malato *et al.*, 2001; Cardona y Angrino, 2011). Por ello, han sido elegidos por varios grupos de investigación como una buena opción para aplicaciones fotoquímicas solares, en este sentido, suelen ser diseñados con un factor de concentración de 1 sol, lo cual indica que prácticamente la totalidad de la radiación UV llega al área de apertura del colector (Payan, 2013). La razón de esto es que la luz reflejada por el CPC se distribuye alrededor del tubo receptor (Figura 6) de manera que casi toda la su circunferencia se ilumina y la luz incidente sobre el fotoreactor es la misma que afectaría a una placa plana. (Malato *et al.*, 2007).

Otras de las ventajas de los CPCs son sus condiciones de flujo turbulento sin vaporización de los compuestos volátiles, son de bajo costo, resistentes a la intemperie, tienen alto rendimiento óptico y cuántico, ya que la densidad fotónica es menor y por ende la recombinación también es baja (Malato *et al.*, 2004).



**Figura 6.** Dibujo esquemático de un concentrador parabólico compuesto (Malato *et al.*, 2007).

### 1.4.3. Diseño geométrico de colectores CPC

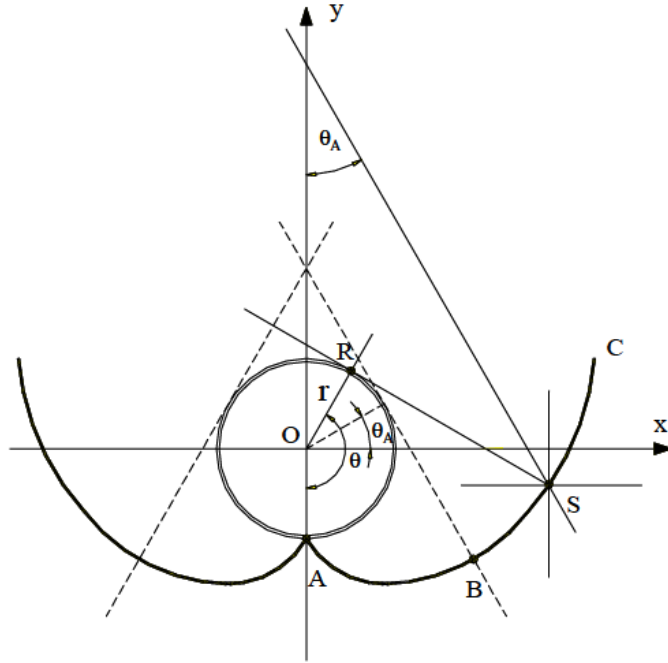
El factor de concentración ( $C_{CPC}$ ) de un CPC de dos dimensiones está dado por la ecuación 27.

$$C_{CPC} = \frac{1}{\sin \theta_a} = \frac{a}{2\pi r} \quad (27)$$

Los valores normales del ángulo de aceptación ( $\theta_a$ ) para aplicaciones fotocatalíticas, se encuentran entre 60 y 90 grados. Con este amplio ángulo de aceptación es posible disminuir los errores de la superficie reflectante y de la alineación del tubo receptor, que se vuelven importantes para conseguir un fotorreactor de bajo costo (Malato *et al.*, 2004).

Una de las características de los reactores CPC, es que pueden ser diseñados para diferentes razones de concentración de radiación solar. Cuando la razón de concentración es de 1.0 el reactor CPC es sin concentración y a razones mayores de la unidad, el CPC es un reactor solar con concentración (Orozco, 2009). En este sentido cuando  $\theta_a = 90^\circ$ , el sistema es no concentrado puesto que  $C_{CPC}=1$ , y cada curva CPC es una involuta ordinaria. Al cumplirse estas condiciones, toda la radiación UV que alcanza el área de abertura del CPC (directa y difusa) puede ser recogida y redirigida al reactor (Malato *et al.*, 2001; Malato *et al.*, 2004; Malato *et al.*, 2007).

El diseño geométrico de un reactor CPC, está constituido por dos porciones separadas, una involuta ordinaria representada en la Figura 7 por la curva A-B, y una porción exterior que siguen la forma de una parábola en la curva que va desde B a C. El eje derecho de la parábola forma el ángulo  $\theta_A$  con el plano medio del colector su foco es S (Malato *et al.*, 2001).



**Figura 7.** Construcción de un CPC (Malato *et al.*, 2007)

El segmento correspondiente a la involuta puede obtenerse sobre un plano  $x$ , según las siguientes ecuaciones dadas en coordenadas polares, bajo la condición del ángulo de aceptación:

$$x = r(\sin \theta - \theta \cos \theta) \quad (28)$$

$$y = r(-\cos \theta - \theta \sin \theta) \quad (29)$$

Donde:

$$0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2} + \theta_A$$

A una relación de concentración igual a 1, la involuta rige completamente el diseño geométrico. A valores de relación de concentración por lo menos mayores a 5, la curva que rige la geometría es la parábola.

La trayectoria parabólica está dada por las coordenadas  $x$  y, representadas por las siguientes ecuaciones:

$$\left(\frac{\pi}{2} + \theta_{max}\right) - \left(3\frac{\pi}{2} - \theta_{max}\right) \quad (30)$$

$$x = r \left[ \sin \theta - \left\{ \frac{\frac{\pi}{2} + \theta_{max} + \theta - \cos(\theta - \theta_{max})}{1 + \sin(\theta - \theta_{max})} \right\} \cos \theta \right] \quad (31)$$

$$y = r \left[ -\cos \theta - \left\{ \frac{\frac{\pi}{2} + \theta_{max} + \theta - \cos(\theta - \theta_{max})}{1 + \sin(\theta - \theta_{max})} \right\} \sin \theta \right] \quad (32)$$

#### 1.4.4. Consideraciones para su elaboración

Para el diseño de un reactor es necesario conocer tanto la cinética como la termodinámica de las reacciones de interés, además de disciplinas como mecánica de fluidos y transferencia de calor. En el caso particular de un fotoreactor se debe considerar la energía de radiación dentro del diseño. La etapa de diseño proporciona las condiciones de operación y las características del fotoreactor, a partir de la información obtenida en la etapa de modelado. Esta etapa permite determinar el comportamiento espacial y temporal de las variables que controlan el proceso como: concentración del reactante, temperatura y presión del sistema, velocidad, y flujo de fotones absorbidos (Orozco, 2009).

Se debe considerar los factores que influyen sobre el catalizador que puede estar ya sea suspendido, o bien, inmovilizado sobre un sustrato. En cualquiera caso se debe conseguir un buen contacto con los reactivos (elevada área superficial por unidad de volumen del reactor), además de lograr una distribución óptima de luz dentro del reactor que permita una buena captación de la radiación por parte del catalizador, lo cual es sinónimo de la eficiencia del fotoreactor (Blanco *et al.*, 2005).

Li Puma (2005) propone que se incorporen, además, cuatro parámetros para el desarrollo del modelo de un reactor que son: número de Reynolds, sugiere el tipo de fluido dinámico (flujo laminar o turbulento); el espesor óptico ( $t$ ), que es una medida del grado de opacidad del fotoreactor y el albedo de dispersión del fotocatalizador ( $\omega$ ) que se refiere a las propiedades ópticas del fotocatalizador. Dichos parámetros deben mantenerse constantes durante el aumento de escala de los reactores mediante análisis dimensional.

## 1.5. TRICLOSÁN: CONTAMINANTE DE PREOCUPACIÓN EMERGENTE

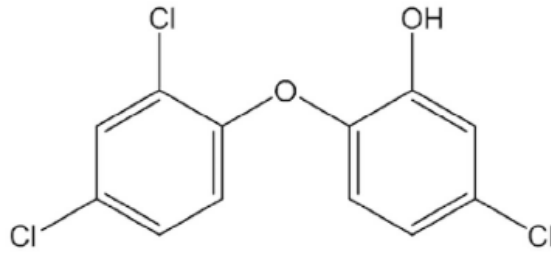
En años posteriores, la principal preocupación en el tratamiento de aguas residuales era la eliminación de patógenos virales bacterianos. Recientemente debido al incremento en la producción, uso y consumo de productos farmacéuticos, pesticidas, productos químicos industriales, surfactantes y productos de cuidado personal, está surgiendo un grupo de compuestos químicos denominados “contaminantes de preocupación emergente (CE)”.

Los CE son en esencia sustancias naturales o sintéticas que tienen el potencial de entrar en el medio ambiente causando efectos adversos ecológicos o para la salud humana, siendo la mayoría de ellos no regulados ni monitoreados en el ambiente (De la Cruz *et al.*, 2012). Además, para este tipo de contaminantes pueden no haberse establecido riesgos ambientales o de salud pública, debido a la limitada información disponible sobre su interacción y los impactos toxicológicos en los receptores (Naidu *et al.*, 2016).

### 1.5.1. Características fisicoquímicas

El triclosán (2,4,4-tricloro-2-hidroxidifeniléter) es un agente antimicrobiano sintético, ampliamente utilizado en productos farmacéuticos y de cuidado personal, dentro de los que se incluyen jabones, pasta de dientes y cosméticos, así como, lociones de limpieza doméstica o desinfectantes médicos (Zhao *et al.*, 2015). Todas estas aplicaciones de consumo diario, son la principal fuente de introducción del triclosán (TCS) en el ambiente, a través del sistema de alcantarillado en las aguas residuales domésticas e industriales.

Este compuesto es ligeramente soluble en agua (4.6 mg/L a 25°C), aunque la solubilidad puede aumentar cuando el pH se vuelve más alcalino. Lo anterior, se debe a que el triclosán tiene un pKa de 7.9, lo que significa que existe parcialmente en la forma disociada en el medio ambiente. Se ha informado que el triclosán es hidrolíticamente estable bajo condiciones abióticas y tamponadas en el intervalo de pH de 4-9 (Acosta, 2010; Montaseri y Forbes, 2016).



**Figura 8.** Estructura química del Triclosán (Marques *et al.*, 2016).

La estructura del triclosán (Figura 8) tiene cierta similitud respecto a compuestos como el Bisfenol A, las dioxinas, los éteres difenólicos polibromados y las hormonas tiroideas, lo que ha despertado una preocupación al considerarse un disruptor endocrino potencial. Así también, se le atribuyen otros problemas de salud, puesto que puede acumularse en el cuerpo humano con el tiempo y dar lugar a riesgos para la salud a largo plazo (Montaseri y Forbes, 2016).

La oxidación de triclosan en las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) suele no ser tan efectiva, por lo que los efluentes llevan una proporción considerable de este contaminante. Sin embargo, el problema aún más grave es que durante el tratamiento de las aguas residuales pueden generarse compuestos tóxicos y persistentes. El triclosan se degrada en metil-troclosán, un compuesto resistente a la bio-oxidación y la fotólisis, haciéndolo un metabolito aún más nocivo al ambiente en comparación de triclosan. De igual manera, como resultado de la foto-oxidación de triclosan se llegan a producir dioxinas y clorofenoles. La reacción con cloro libre o cloramina presente en el agua genera cloroformo y otros derivados (Marques *et al.*, 2016).

### 1.5.2. Foto-oxidación de triclosan

El tratamiento de aguas residuales alcanza eficiencia media de eliminación de triclosán en el rango de 58-99%, dependiendo de las capacidades técnicas de los sistemas de tratamiento de aguas residuales. El triclosán es susceptible a la oxidación por ozono y cloro en presencia de luz solar, y a la biooxidación por microorganismos. La fotólisis podría ser un método prometedor para reducir aún más la concentración de TCS, sin embargo, como en los métodos anteriores se generan metabolitos de mayor toxicidad.



Existen tres diferentes rutas de oxidación del triclosán: la primera, supone la abstracción de un átomo de hidrógeno y la liberación de un átomo de cloro como ion. El TCS queda en estado de deficiencia de electrones, y puede ser reducido por un fotón generando un radical de triclosan, que vía reducción por un  $H^+$ , se genera un anión, resultando la formación del compuesto Dibenzodichloro-p-dioxina (DCDD). La segunda ruta implica la abstracción únicamente del ion cloruro de la molécula inicial TCS, y siguiendo reacciones similares de reducción por fotón o mediante un  $H^+$  se obtiene el compuesto DCDD. Esto se logra, mediante la eliminación de un anión hidróxido y la adición de un átomo de oxígeno producido por la reacción entre un fotón y una molécula de oxígeno  $O_2$ . Finalmente, el DCDD obtenido de las dos rutas, puede ser foto-transformado en dibenzo-p-dioxina, por eliminación de un ion cloruro (Martínez, 2014).

La tercera ruta, propone la sustitución del átomo de oxígeno, que enlaza los dos anillos de benceno, mediante un radical  $HO^\circ$  para obtener como productos diclorofenol y clorofenol. El diclorofenol puede formar un clorofenol, al sustituir un  $H^+$  por un cloro, a su vez el clorofenol puede resultar en fenol tras la eliminación de un segundo cloro. A su vez los compuestos obtenidos de las rutas anteriores, DCDD y dibenzo-p-dioxina pueden ser disociados en dos estructuras de benceno mediante la reacción con un radical  $HO^\circ$  y oxígeno, lo que produce clorofenol y fenol. En última instancia, el fenol obtenido, por fotólisis se obtiene como productos  $CO_2$  y HCl (Martínez, 2014).

De acuerdo con el estudio de Martínez (2014) para la completa oxidación de TCS por fotocatalisis heterogénea con  $TiO_2$  se requiere de un tiempo mayor a 2h de reacción.

### 1.5.3. Presencia en el medio ambiente

La difícil remoción de triclosan de las aguas residuales a provocando que el TCS se convierta en uno de los compuestos más frecuentemente detectados en suelos, agua de drenaje superficial, en los tejidos de las plantas y la biota del suelo después del invernadero. (Gillis *et al.*, 2016). Se ha encontrado incluso la acumulación de TCS en raíces de algunos vegetales como la zanahoria, lechuga, espinaca, pepino y pimienta con un rango de concentración de 3,2 a 560  $\mu g/kg$  (He *et al.*, 2016; Wu *et al.*, 2013).

De acuerdo a Twanabasu *et al.*, (2013) el TCS se ha encontrado en muchas de las aguas superficiales de toda América del Norte. Estudios realizados en los Estados Unidos han identificado al triclosan entre los diez principales contaminantes del agua superficial con

una concentración máxima de 2300 ng/L. Kolpin *et al.*, (2002) indica que fue uno de los micropolutantes más frecuentemente detectados (con una frecuencia de detección del 57.6%) en 139 arroyos y ríos estadounidenses analizados. La presencia de este mismo contaminante fue detectada en concentraciones de 23–434 ng/L en diecinueve efluentes de las PTARs australianas y hasta 75 ng/L en las aguas superficiales de cinco ríos que recibían descarga de efluentes de las PTARs (Ben, *et al.* 2016).

En México los estudios de calidad del agua realizados en el Valle del Mezquital, Hidalgo (Leseer, 2013) corroboran la presencia de contaminantes emergentes en el agua subterránea, agua superficial (manantiales) y canales (Barreto, 2017). El estudio de calidad del agua del Valle del Mezquital realizado por Lesser (2013), se muestrearon 30 sitios distribuidos en el Valle, 2 en manantiales, 19 en pozos y 9 en canales. De los 224 compuestos emergentes que se determinaron, 118 son originados por fármacos y productos para el cuidado personal entre los que se menciona el triclosan. Este mismo compuesto fue detectado en los estudios realizados por el Instituto de Ingeniería de la UNAM (Barreto, 2017).

Los efectos ambientales negativos del triclosan son diversos, con un rango de toxicidad variable dependiendo de la concentración de exposición de las especies. En lo que se refiere a la salud humana, aun no hay pruebas claras de que triclosan tenga efectos cancerígenos, mutagénicos o teratogénicos, sin embargo, en un futuro, el aumento de la bioacumulación tendrá muchos efectos negativos en humanos entre los que se han confirmado: la dermatitis de contacto fotoalérgica, la disrupción endocrina, debilitamiento del sistema inmune, defectos congénitos, crecimiento celular incontrolado, formación de subproductos carcinógenos y resistencia a los antibióticos, haciendo que los productos antibacterianos sean inútiles para aquellos que realmente los necesitan (Huang *et al.*, 2016).

## **1.6. DISEÑO DE EXPERIMENTOS FACTORIALES**

### **1.6.1. Introducción al diseño de experimentos**

Un experimento es una prueba o serie de pruebas para observar algún fenómeno y para realizar el diseño y análisis de un experimento es necesario considerar estos tres principios básicos (Escalante, 2014):

- El orden de los experimentos debe ser aleatorio.
- Replicar cada experimento para obtener un estimado del error, para poder comparar los factores y determinar si son activos o no.
- No olvidar aquellas variables cuyo efecto no se desea probar, se requiere neutralizar o bloquear el efecto de estas variables.

Para algunos autores hay tres tipos fundamentales de experimentos que requieren investigación estadística: los experimentos con tratamientos, los experimentos factoriales y los experimentos llamados bioensayos o experimentos biológicos. En este sentido los únicos que serán de interés en el presente trabajo son los experimentos factoriales, cuyos tratamientos son combinaciones de dos o más niveles de factores diferentes. Estos experimentos no establecen comparaciones por pares sino por un tipo diferente de comparaciones, llamados efectos o principales interacciones (Díaz, 2009).

#### 1.6.2. Diseño factorial de dos factores

Por diseño Factorial se entiende que cada ensayo o réplica completa del experimento se investigan todas las combinaciones posibles de los niveles de los factores. Los tipos más simples de diseños factoriales incluyen únicamente dos factores o conjuntos. Hay un factor  $A$  con  $a$  niveles y un factor  $B$  que tiene  $b$  niveles, y cada réplica contiene todas las  $ab$  combinaciones de los tratamientos, en general hay  $n$  replicas. Cuando los factores están incluidos en un diseño factorial, es común decir que están cruzados (Montgomery, 2012).

La Figura 9 es un ejemplo del arreglo para un diseño factorial de dos factores considerando  $A$  y  $B$  factores, con sus respectivos niveles  $a_0, a_1, a_2$  y  $b_0, b_1$ , además de todas las posibles combinaciones entre los niveles de cada factor y que representan los tratamientos (6 tratamientos para ser evaluados).

		FACTOR B	
		$b_0$	$b_1$
FACTOR A	$a_0$	$a_0 b_0$	$a_0 b_1$
	$a_1$	$a_1 b_0$	$a_1 b_1$
	$a_2$	$a_2 b_0$	$a_2 b_1$

**Figura 9.** Ejemplo del diseño factorial de dos factores, sean los factores  $A$  y  $B$  con sus respectivos niveles (Montgomery, 2012).

Entre las ventajas de los diseños factoriales está el que no solo permiten estudiar el efecto individual y de interacción de los distintos factores, también tienen la facilidad de aumentar para formar diseños compuestos si se requiere una exploración completa (Montgomery, 2012).

## 1.7. ANÁLISIS DE VARIANZA

### 1.7.1. Hipótesis estadísticas

En el transcurso de las investigaciones científicas e industriales se realizan procesos planificados de investigación y desarrollo en los cuales se llevan a cabo experimentos. Un experimento consta de varios tratamientos y ensayos, de manera que los resultados de un tratamiento pueden ser contrastados con los de otro u otros tratamientos a efecto de obtener conclusiones referentes al fenómeno de estudio. Estos son los conocidos estudios comparativos (Alvarado, 2014).

En los estudios comparativos suelen plantearse hipótesis estadísticas, que son argumentos que exponen una condición sobre un parámetro de la población, el cual está sujeto a verificación mediante la evidencia cuantitativa derivada del análisis estadístico sobre una o varias muestras (Alvarado, 2014).

Las hipótesis estadísticas de manera general quedan definidas como:

Hipótesis nula ( $H_0$ ). Es una afirmación sobre un parámetro poblacional, el cual se trata de anular mediante la evidencia

Hipótesis alternativa ( $H_1$ ). Se refiere a la negación del argumento expuesto en la hipótesis nula, la cual se valida en el momento que se refuta  $H_0$ .

En el desarrollo del experimento y el proceso de análisis estadístico surgen errores estadísticos, que son de dos tipos (Alvarado, 2014)

Tipo 1. Se rechaza  $H_0$  cuando es verdadera.

Tipo 2. Se acepta  $H_0$  cuando es falsa.

### 1.7.2. ANOVA de un factor o una vía

Los estudios comparativos de un factor con una muestra por grupo basados en pruebas de hipótesis, se sustentan bajo el modelo de análisis de varianza (ANOVA). El ANOVA de un factor o una vía, permite realizar estudios comparativos entre más de dos muestras (grupos) que han sido sometidas a diferentes tratamientos con base en establecer que tan grande es la variación de los datos de una muestra con respecto a su media (variación dentro de grupos), con respecto a la variación entre las medias muestrales y con respecto a la media general o variación entre grupos (Alvarado, 2014).

La premisa anterior permite definir las siguientes hipótesis estadísticas

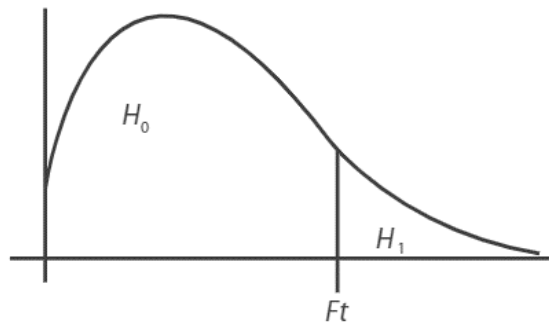
$H_0 = \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_n$  No hay diferencia entre las medias.

$H_1 = \mu_1 \neq \mu_2 \neq \dots \neq \mu_n$  Hay diferencia entre las medias.

La prueba de hipótesis se fundamenta en la distribución F de Fisher, la cual es una distribución de probabilidad continua, también conocida como distribución F de Snedecor (por George Snedecor).

La distribución F de Fisher es la más conocida por su aplicación a las pruebas de hipótesis propone que las medias de múltiples poblaciones son iguales si están normalmente distribuidas y con la misma desviación estándar (Alvarado, 2014).

De manera concreta, la prueba de hipótesis propuesta consiste en contrastar el valor de una F calculada ( $F_c$ ) con respecto al valor de una F teórica ( $F_t$ ); de hecho, tal como se aprecia gráficamente en la Figura 10, cuando  $F_t < F_c$  se cumple  $H_1$  (Alvarado, 2014).



**Figura 10.** Representación de la gráfica de distribución de Fisher (Alvarado, 2014).

### 1.7.3. ANOVA de dos factores o dos vías

Los estudios basados en ANOVA de dos factores sirven para evaluar el comportamiento individual y el conjunto de dos o más variables (factores) sobre una variable dependiente cuantitativa, considerando una o varias muestras por grupo. El análisis permite observar la incidencia o efectos de cada variable en lo individual, así como la interacción entre ambas. Este tipo de estudios parten del diseño factorial de dos factores, de tal manera que se cuenta con  $m$  muestras con tamaño  $n$  dispuesta de forma matricial como se denota en la Figura 9 donde existen dos factores, el factor  $a$  y el factor  $b$ . Sin embargo, en el estudio de ANOVA dos factores de varias muestras, el factor  $a$  estará definido además por un número de ensayos que componen la muestra, de tal manera que ahora el diseño factorial estaría definido a partir de la combinación de subniveles de los niveles  $a_0, a_1, a_2$  (Alvarado, 2014).

El cálculo bajo el enfoque de ANOVA de dos factores de varias muestras requiere del cálculo de las sumas de los cuadrados de los efectos de cada factor, así como en forma conjunta como se expone a continuación (Alvarado, 2014).

A) Para el factor  $a$  (renglones)

$$SC_a = \frac{\sum_{j1} Sum\_Reng^2}{b \cdot n} - \frac{Sum_{Total}^2}{N} \quad (33)$$

B) Para el factor  $b$  (columnas)

$$SC_b = \frac{\sum Sum\_Col^2}{a \cdot n} - \frac{Sum_{Total}^2}{N} \quad (34)$$

C) Suma de cuadrados de ambos factores:

$$SC_{ab} = \frac{\sum Am^2}{n} - \left( \frac{Sum_{Total}^2}{N} + SC_a + SC_b \right) \quad (35)$$

$Am$  es el acumulado por muestra

D) Se calcula el valor de los cuadrados totales

$$SC_{Tot} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b Y_{ij}^2 - \frac{Sum_{Total}^2}{N} \quad (36)$$

E) Se calcula el valor de los cuadrados del error o simplemente el error.

$$SC_{Error} = SC_{Tot} - [SC_a + SC_b + SC_{ab}] \quad (37)$$

Con base en los parámetros anteriores se estructura el cuadro de análisis (Tabla 4)

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F <sub>cal</sub>	F <sub>tab</sub>	Prob.
<b>Factor a</b>	SC <sub>a</sub>	(a-1)	$\frac{SC_a}{a-1} = CM_a$	$\frac{CM_a}{CM_E}$	F <sub>tab_a</sub>	P <sub>a</sub>
<b>Factor b</b>	SC <sub>b</sub>	(b-1)	$\frac{SC_b}{b-1} = CM_b$	$\frac{CM_b}{CM_E}$	F <sub>tab_b</sub>	P <sub>b</sub>
<b>Interacción ab</b>	SC <sub>ab</sub>	(a-1)(b-1)	$\frac{SC_{ab}}{(a-1)(b-1)} = CM_{ab}$	$\frac{CM_{ab}}{CM_E}$	F <sub>tab_b</sub>	P <sub>ab</sub>
<b>Error</b>	SC <sub>Error</sub>	N - (ab)	$\frac{SC_{Error}}{N - (ab)} = CM_E$			
<b>Total</b>	SC <sub>Total</sub>	N-1				

**Tabla 4.** Cuadro de análisis de varianza para dos factores (Alvarado, 2014).

La información contenida en la tabla propone que habrá tres pruebas de hipótesis, bajo el criterio expuesto para la F de Fisher: una para determinar si el efecto del factor a genera o no diferencias; una segunda para determinar si el efecto del factor b origina o no diferencias; y una tercera para determinar si la interacción de los factores genera o no diferencias (Alvarado, 2014).

#### 1.7.4. Pruebas de comparación de medias

Si un Análisis de Varianza resulta significativo, implica que al menos dos de las medias comparadas son significativamente distintas entre sí, pero no se indica cuáles. Para identificarlas hay que comparar dos a dos las medias de todos los grupos introducidos en el análisis mediante un t-test u otro test que compare 2 grupos, ha esto se le conoce como análisis post-hoc (Amat, 2016).

#### ***Prueba de diferencia mínima significativa***

La diferencia mínima significativa (DMS), también encontrada como LSD por sus siglas en inglés, se define como la diferencia mínima que podría existir entre dos medias de muestras significativamente diferentes El análisis por el discriminante DMS se fundamenta en el supuesto de que la desviación estándar poblacional ( $\sigma$ ) es desconocida, pero pueda sustituirse por  $\sqrt{CM_e}$ , al considerar los resultados obtenidos a través del cálculo del análisis de la varianza correspondiente, de manera que se puede complementar con la aplicación de la distribución t Student considerando un factor de escala (Alvarado, 2014):

$$\sqrt{\frac{CM_e}{n}} \quad (38)$$

Se entiende que el valor del  $CM_e$  corresponde al promedio de los cuadrados dentro de grupos con el mismo tamaño muestral  $n$ , el valor del discriminante DSM se determina mediante la fórmula:

$$DMS = t_{\frac{\alpha}{2}, N-N_m} \sqrt{\frac{CM_e}{n}} \quad (39)$$



Pero cuando los grupos cuentan con tamaños muestrales diferentes, el valor discriminante se obtiene al aplicar la fórmula

$$DMS_{\alpha} = t_{\frac{\alpha}{2}, N - N_m} \sqrt{CM_e \left( \frac{1}{n_i} + \frac{1}{n_j} \right)} \quad (40)$$

Donde

$\alpha$  = valor del error

$N - N_m$  = grados de libertad del error (variación dentro de grupos)

$n_i$  = tamaño muestral del primer grupo

$n_j$  = tamaño muestral del segundo grupo

El criterio de discriminación para cualquiera de los factores es el siguiente:

Si  $|\bar{y}_i - \bar{y}_j| > DMS$  se concluye que existe diferencia entre las medias poblacionales  $\mu_i$  y  $\mu_j$ .

Se tiene dos casos para el análisis por el discriminante DMS: para prueba de hipótesis de un factor con más de dos grupos, y para prueba de hipótesis de dos factores con más de dos grupos y varias muestras por grupo. Bajo este criterio del segundo caso se puede señalar que tanto un factor *a* puede generar diferencias entre las medias poblacionales como las puede generar un factor *b*, por lo que se tendrá que calcular un determinante DMS para el factor *a* y un discriminante para el factor *b*. El procedimiento expone comparar las medias muestrales de los grupos por pares a efecto de precisar entre qué grupos existen las diferencias (Alvarado, 2014).

Cada comparación se lleva a cabo el nivel de significación establecido (generalmente 0.05) por lo que la tasa de error para el conjunto de comparaciones llega a  $1 - (1 - \alpha)^k$ , siendo  $\alpha$  el nivel de significación y  $k$  el número de comparaciones llevadas a cabo (Marín, 2018).

### ***Prueba de diferencia significativa honesta de Tukey***

La prueba de diferencia significativa honesta (DSH) de Tukey, al igual que la DSM, sólo se debe usar después que se ha rechazado la hipótesis nula en el análisis de varianza y cuando todos los tamaños de muestra son iguales; pero a diferencia de la DSM emplea el valor  $q_{\alpha, K, gl_{error}}$ , este valor se obtiene de tablas, para un nivel de significancia  $\alpha$ , el número de tratamientos  $K$  y los grados de libertad del error, entonces (Delgado, 2001):

$$DSH = q_{\alpha, K, gl_{error}} \sqrt{\frac{2CM_e}{n}} \quad (41)$$

Es importante tener presente que la prueba DSH solo se debe emplear cuando se ha rechazado  $H_0$ . Si las muestras no son del mismo tamaño no se debe usar DSH (Delgado, 2001).

### ***Prueba de Bonferroni***

La prueba de Bonferroni, también denominada prueba de Fisher modificada cuando se aplica a una comparación simple, utilizable para comparaciones simples y compuestas, utiliza un nuevo valor del error tipo 1, dividiendo el error nominal por el número C de comparaciones a realizar (Palmer, 2014).

Para el caso de una comparación simple:

$$t = \frac{m_i - m_j}{\sqrt{\frac{2CM_e}{n}}} \quad t(gl_{error}, \alpha^*) \quad (42)$$

Donde

$$\alpha^* = \frac{\alpha}{k(k-1)/2} \quad (43)$$

En la prueba de Bonferroni  $\alpha^* = \frac{\alpha}{C}$ ; donde  $C = k(k-1)/2$  es el número de posibles comparaciones simples para el efecto analizado. Los valores criterio se obtienen en las tablas de Dunn (Palmer, 2014).



## CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se detalla el desarrollo experimental que se siguió en la caracterización de los tres fotocatalizadores de dióxido de titanio y la evaluación de la eficiencia fotocatalítica en la degradación de Triclosan por medio de fotocátalisis heterogénea en un reactor tipo CPC.

### 2.1. CARACTERIZACIÓN DE FOTOCATALIZADORES DE TiO<sub>2</sub>

#### 2.1.1. Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo

El estudio de tamaño, forma, textura y detalles superficiales de partícula de los tres fotocatalizadores se realizó por la técnica de microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (MEBEC), utilizando un microscopio modelo JEOL 7600F de alta resolución (Figura 11), ubicado en el Instituto de Investigaciones en Materiales de Ciudad Universitaria. La preparación de la muestra, ajuste y obtención de datos del equipo fue realizada por el Dr. Omar Novelo.



**Figura 11.** Fotografía del microscopio electrónico de barrido de emisión de campo del Instituto de Investigaciones en Materiales (De los Cobos, 2017).

La muestra fue colocada en un porta muestra con material adhesivo apropiado de acuerdo con las características de la muestra. Para montaje con adhesivo es necesario que la muestra sea conductora, en caso contrario se cubre con un film de material conductor que facilita el flujo de cargas durante la observación. Debido a que el dióxido de titanio es semiconductor no fue necesario aplicar el film, únicamente se utilizó de un adhesivo de superficie lisa.

La resolución en el microscopio electrónico de barrido fue ajustada mediante la cantidad adecuada de voltaje proporcionado a las muestras, se manejó un máximo de 5Kv. Cabe destacar que el incremento de la energía del haz proporciona una mayor penetración de electrones en la muestra, y aumenta el diámetro y profundidad del volumen de excitación (región de penetración). Esto provoca una pérdida del detalle de la estructura superficial en la imagen debido al incremento de la generación de señales adicionales (ruido) (Yañez *et al.*, 2014).

El equipo cuenta además con un espectrómetro de dispersión de energía (EDS), mediante el cual se realizó el microanálisis EDS, que obtiene información analítica cualitativa y cuantitativa sobre la composición elemental de la muestra.

### 2.1.2. Difracción de rayos X

El arreglo cristalino que poseen las muestras, el tamaño y la geometría de la celda unitaria se obtuvieron de los picos del espectro proporcionados por la técnica de difracción de rayos X (DRX). Se utilizó poco más de 1g de muestra, que se fue colocada sobre un porta muestra, del equipo de difracción de rayos X marca SIEMES ubicado en FES Cuautitlán, Campo 1. La corrida de prueba y obtención de datos corrió a cargo de la Dra. Ana Leticia Fernández Osorio.



**Figura 12.** Fotografía del equipo de Difracción de Rayos X, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán.

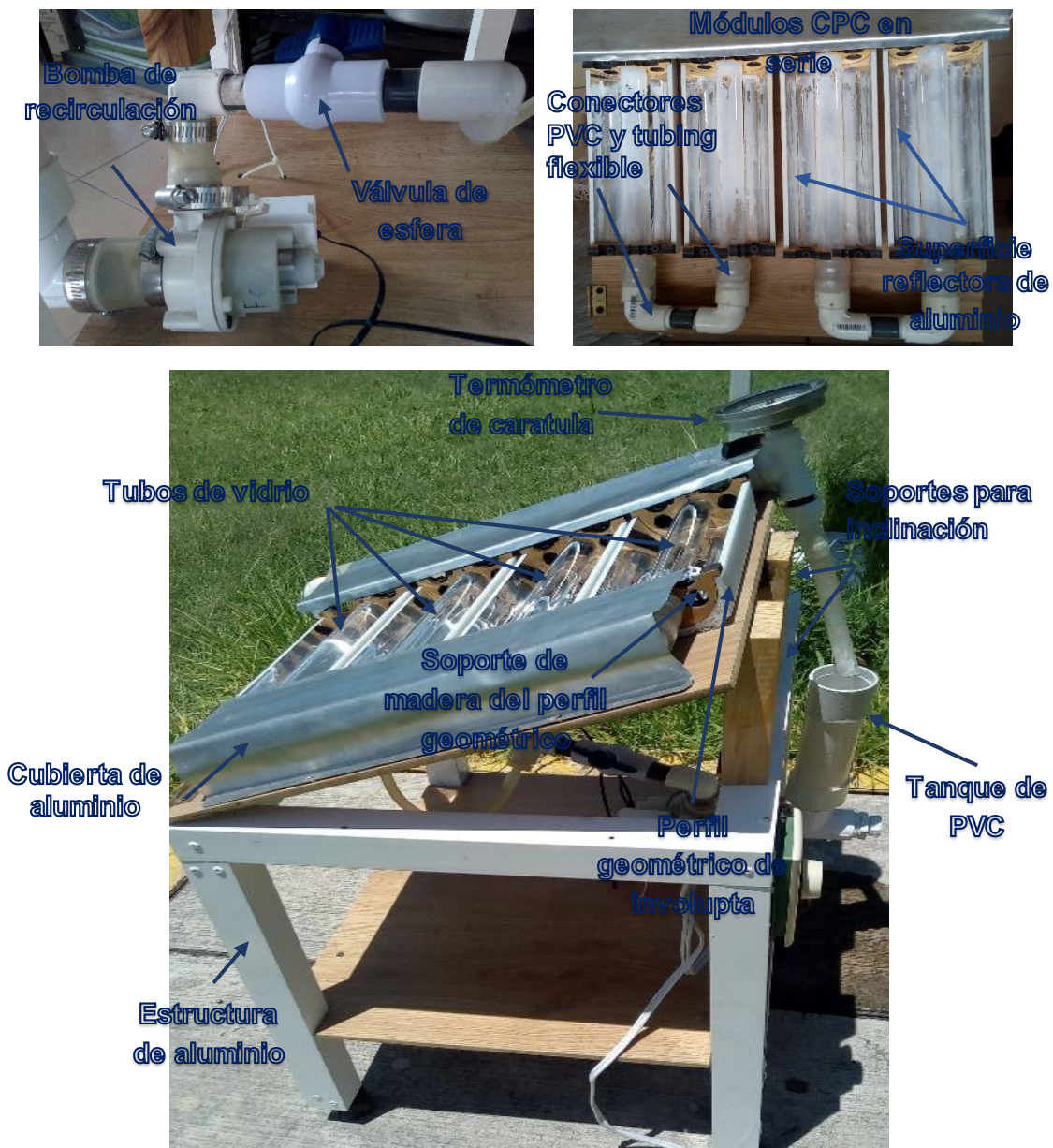
## **2.2. OXIDACIÓN DE TRICLOSAN MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA**

### **2.2.1. Fotoreactor tipo CPC**

El fotoreactor empleado para la ejecución de pruebas fue diseñado en por el Ingeniero Químico Trejo Arredondo Víctor Martín y se muestra en la Figura 13. El fotoreactor está equipado de un taque de tubo PVC, que representa la entrada de la solución al reactor. Seguidamente, se encuentra una bomba de recirculación de 127V con capacidad nominal de 20L/min que conecta con una válvula de esfera de 0.5 pulgadas de diámetro y que regula el flujo del sistema. Posteriormente, se encuentran conectados cuatro módulos de CPC conectados en serie mediante conectores de PVC y tubing flexible de 0.5 pulgadas de diámetro nominal (Trejo, 2018).

Cada módulo de CPC fue diseñado a una relación de concentración igual a uno, por lo que para el perfil geométrico, se emplearon las ecuaciones de una involueta (ecuaciones 28 y 29). Cada perfil se elaboró en AutoCAD y se imprimió en 3D sobre material de ácido

poli-láctico, de .24m de largo. A los extremos de cada uno se encuentra como soporte un perfil de madera de 1.5cm de grosor.



**Figura 13.** Fotografía de fotoreactor tipo CPC diseñado por el Ingeniero Químico Trejo Arredondo Víctor Martín.

La superficie reflectora es un film auto-adherible de aluminio electro pulido, fijado sobre los perfiles geométricos que siguen la forma de una involupta. Los cuatro tubos fotoreactores compuestos de vidrio de boro silicato, se sitúan en el foco geométrico, con 0.2m de longitud útil. Tienen una terminación tipo oliva en los extremos de 0.05m de largo

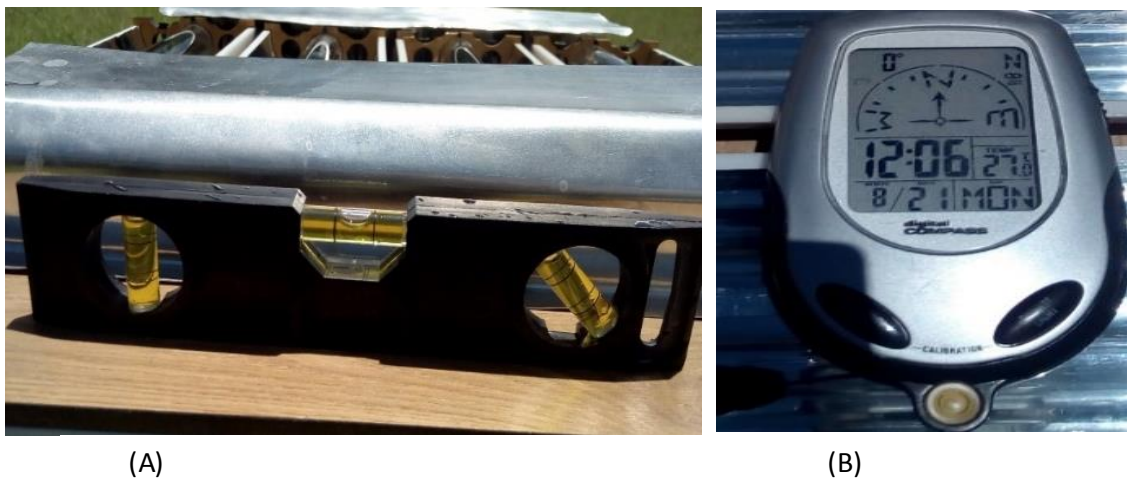
para conectar con tubing flexible y las conexiones de PVC. Estas dos últimas están cubiertas de lámina de aluminio para asegurar que la luz UV recibida únicamente es en la sección de los colectores solares compuestos. Finalmente, a la salida de flujo hay un termómetro de caratula analógico tipo termopar (Metron, de 0 a 120°C, Infra México) (Trejo, 2018). Una manguera conecta con el cuarto CPC de la serie, y está direccionada hacia el tanque de PVC donde completa un ciclo y vuelve a recircular la solución.

La serie de cuatro CPC está fijada a una base de madera, misma que está sujeta sobre una estructura de aluminio dispuesta con ruedas para facilitar el desplazamiento. La estructura cuenta además con dos soportes de madera de 0.13m de longitud, que permiten tener en plano horizontal un ángulo de inclinación de la base de 20° tomando en consideración los ángulos de altitud solar. Esto último, es debido a que durante los equinoccios el eje de rotación de la tierra es perpendicular a los rayos del sol por lo que caen verticalmente sobre el ecuador. No obstante, durante los solsticios de invierno y verano el eje de inclinación de la tierra que es de 23'5° por lo que los rayos solares caen con cierto ángulo de inclinación. En este sentido se considera entonces la estación del año y la posición de los rayos solares para dar cierta orientación a la base que sujeta la serie de CPC.

### 2.2.2. Orientación del fotoreactor

Todas las pruebas se realizaron en el Centro de Asimilación Tecnológica (CAT) UNAM, en Cuautitlán Izcalli, Estado de México. La mayoría fueron corridas por la mañana en el lapso de las 9:30 hasta las 13:00 de la tarde con una duración de 2.5 h. La orientación del fotoreactor siempre fue de este – oeste en plano horizontal a la superficie y debido a que algunas pruebas se llevaron a cabo en el solsticio de invierno los CPC's mantuvieron una inclinación de 20°. Mientras que durante el equinoccio de primavera no fue necesario dicha inclinación, por lo que se mantuvo en plano horizontal bajo la misma orientación.





**Figura 14.** Equipos para orientación del fotoreactor, nivel de burbuja (A) y brújula digital (B).

### 2.2.3. Preparación de la solución de triclosán

Para la determinación de la eficiencia de oxidación fotocatalítica de triclosán se utilizó un reactivo con las características presentadas en la Tabla 5, de acuerdo con los datos proporcionados por el proveedor Sigma-Aldrich.

<b>Triclosán.</b>	
Nombre	5-Cloro-2-(diclorofenoxi) fenol)
Formula Química	$C_{12}H_7Cl_3O_2$
Color y apariencia	Polvo incoloro o blanco
Punto de fusión	56-58°C
Pureza	≥ 97 %

**Tabla 5.** Propiedades fisicoquímicas relevantes del reactivo triclosán utilizado en la experimentación

Para la preparación de una solución de triclosán a una concentración de 4ppm se consideraron los siguientes puntos:

- el triclosán es poco soluble en agua 4.5 mg/L a 25°C (Acosta, 2010) según lo reportado en la literatura, lo cual dificulta la preparación de una solución por prueba requiriendo un tiempo considerable de agitación.
- la capacidad aproximada del fotoreactor es de 1L por lo que se emplea esta cantidad de solución para cada prueba,
- la cantidad de reactivo a pesar por litro de solución es demasiado pequeña para ser apenas leída en la balanza analítica.

Haciendo una comparación respecto al estudio realizado por Martínez (2014) sobre la degradación de triclosán con  $\text{TiO}_2$  soportado en tezontle, la solubilidad de triclosán en agua se facilita al considerar la adición del disolvente etanol, con la considerable ventaja de que la longitud de máxima absorción para este alcohol se encuentra a 400nm y por lo cual no resulta una interferencia en la medición del contaminante por espectrofotometría UV-vis. No obstante, el fotocatalizador  $\text{TiO}_2$  no es selectivo por lo que en el proceso de oxidación existe una competencia entre etanol y triclosán.

Por tanto, en el presente estudio se elimina el efecto de disolvente y se propone más tiempo de mezclado para obtener la máxima solubilidad de TCS en agua. Se trabajó con una solución de 4ppm, realizando el análisis con base a las lecturas de absorbancia teniendo presente la relación directa de este parámetro con la concentración de la sustancia.

Se preparaban 10L de solución de triclosán a una concentración de 4ppm de acuerdo con los requerimientos de las pruebas. Con este método se buscó minimizar la variación de resultados por factores de diferencia en el pesaje y evitar tiempo perdido en la preparación de solución por prueba. En cada preparación se pesó un aproximado de 0.0412g del reactivo utilizando una báscula analítica marca OHAUS serie PIONER con capacidad máxima de pesaje de 210g y una legibilidad de 0.0001g. Se utilizó agua bidestilada, que era medida con matraz volumétrico y colocada, junto con la cantidad de triclosán previamente pesada, en un recipiente de capacidad de 10L donde se mantuvo en agitación durante 6 horas aproximadamente.

#### 2.2.4. Parámetros constantes

El proceso de oxidación de TCS por fotocatalisis se siguió por espectrofotometría UV-vis, técnica que se basa la ley de Lamber-Beer la cual establece que las moléculas de una

sustancia absorben radiaciones electromagnéticas y la cantidad de luz absorbida depende de forma lineal de la concentración de la solución. Partiendo de este principio se trabaja con las lecturas de absorbancia para determinar porcentajes de oxidación y obtención de constantes cinéticas de reacción.

Se manejó un pH neutro tanto en pruebas de fotolíticas y fotocatalíticas, esto basándose en el estudio del punto de carga zero (pzc) de  $\text{TiO}_2$  y el pKa de triclosán. El estudio realizado por Hyun Seok *et al.* (2009), menciona que bajo condiciones acidas se ve afectado el proceso de generación de radicales  $\text{HO}^\circ$ , mientras que, en condiciones de pH básico se repercute en el proceso de adsorción. Esto se debe a que el pzc de  $\text{TiO}_2$  es 6.21, por lo tanto en medio acuoso con  $\text{pH} \geq 6.21$ , la superficie de  $\text{TiO}_2$  se encuentra cargada negativamente. Así mismo, el pka del triclosán, entre 7.9 y 8.1, indica que bajo condiciones alcalinas predomina también la especie negativa. Por lo tanto, en pH básico puede generar una adsorción menos eficaz de triclosán con  $\text{TiO}_2$  debido a la fuerza de repulsión entre las especies a pH más alto que 8 (Hyun Seok *et al.*, 2009).

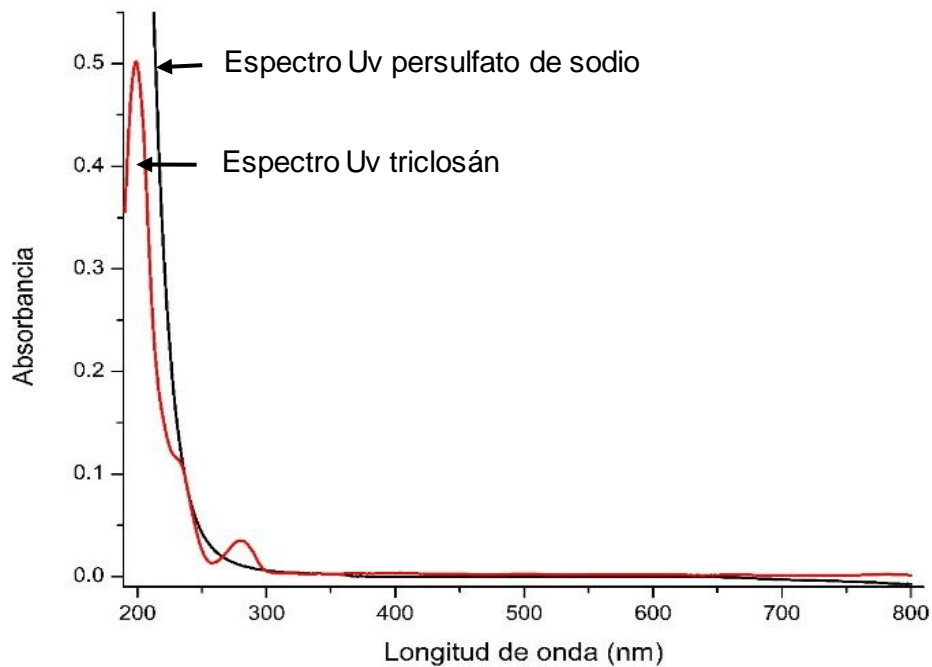
Las pruebas de degradación fotocatalítica con  $\text{TiO}_2$  en presencia y ausencia de persulfato de sodio se realizaron por duplicado, empleando para cada una 0.1 gramos de fotocatalizador y concentraciones de persulfato de  $1 \times 10^{-4} \text{M}$ ,  $5 \times 10^{-4} \text{M}$  y  $1 \times 10^{-3} \text{M}$ . Los resultados se evalúan en dos bloques de pruebas, de los cuales el primero abarca el efecto de la concentración de persulfato en la degradación de TCS para los tres diferentes fotocatalizadores. En el segundo bloque, se evalúa el efecto de degradación de TSC de acuerdo con las propiedades de los tres fotocatalizadores empleados.

Dentro del proceso de fotocatalisis heterogénea resulta importante considerar la cantidad de radiación recibida, puesto que, es la interacción de un fotón con la superficie del catalizador la que genera el par  $e^-/h^+$ . Por ello, se realizan mediciones de iradiancia cada 5min, y mediante el método integral grafico se determina la dosis de energía recibida en el sistema en función al tiempo de exposición.

Así mismo, se considera que por el tiempo de exposición a radiación solar, la temperatura y concentración pueden cambiar inclusive en un mínimo respecto al tiempo, esto como consecuencia del proceso de evaporación. Por ello, al término de la prueba se determina el volumen final y se calcula la tasa de evaporación para obtener el valor de absorbancia corregido por evaporación.

### 2.2.5. Espectro UV-vis de triclosán

Para la obtención de datos por espectrofotometría UV-vis se obtuvo el espectro tanto del contaminante triclosán, como del agente oxidante en el rango de 800nm y 190nm (figura 15). Esto con la finalidad de determinar la longitud de onda de máxima absorción del contaminante tomando en consideración la posible interferencia del persulfato de sodio en las lecturas. De esta manera, en el barrido realizado a la solución de triclosán 4ppm, se obtienen dos picos de máxima absorción a 280 y 193nm, mientras que para el persulfato de sodio se tiene un pico en el ultravioleta en 193nm. Por ende, la longitud de onda ideal para la adecuada lectura de triclosán es a 280nm.



**Figura 15.** Espectro de absorción de persulfato de sodio sobre espectro de triclosán, el pico de  $\lambda_{MAX}$  en 280nm no tiene interferencia del persulfato de sodio cuya  $\lambda_{MAX}$  se encuentra a 193nm.

A partir de esto, al considerar que el compuesto es poco soluble en agua (4mg/L), la elaboración de una curva patrón de concentración resultó poco conveniente debido a la baja concentración de las diluciones requeridas para su construcción y los puntos de mayor concentración no fueron posibles ya que se trabajó con una solución preparada a la máxima solubilidad de triclosán en agua (4ppm).

### 2.2.6. Fotocatalizadores empleados

Los tres fotocatalizadores de dióxido de titanio estudiados son del proveedor sigma aldrich, de acuerdo a las especificaciones presentan las características indicada en la Tabla 6.

Fotocatalizador	TiO <sub>2</sub> -N	TiO <sub>2</sub> -P	TiO <sub>2</sub> P-25
Fase cristalina	Anatasa	Anatasa	Anatasa y Rutilo
Pureza	99.7	99.8	99.8

**Tabla 6.** Características de los fotocatalizadores proporcionadas por el proveedor sigma - aldrich.

Se realizó la caracterización de cada uno para confirmar dichas propiedades, obteniendo mayor información que la proporcionada por el proveedor.

### 2.2.7. Diseño experimental

La parte experimental consistió en diferentes pruebas para determinar el fotocatalizador con mayor eficiencia en la oxidación de triclosán y asociar los resultados a las características del fotocatalizador: tamaño, forma y textura superficial de partícula, tamaño y geometría del cristal. Se analizó la eficiencia de degradación utilizando como agente oxidante persulfato de sodio variando la concentración. De tal manera que se estudian dos factores diferentes, el fotocatalizador y la variación de concentración de persulfato de sodio. Para ello se plantea una tabla de diseño factorial para dos factores (Tabla 7)

Concentración de persulfato	Fotocatalizador		
	TiO <sub>2</sub> -N (B <sub>0</sub> )	TiO <sub>2</sub> -P (B <sub>1</sub> )	TiO <sub>2</sub> P-25
0 (A <sub>0</sub> )	A <sub>0</sub> B <sub>0</sub>	A <sub>0</sub> B <sub>1</sub>	A <sub>0</sub> B <sub>2</sub>
1x10 <sup>-4</sup> M (A <sub>1</sub> )	A <sub>1</sub> B <sub>0</sub>	A <sub>1</sub> B <sub>1</sub>	A <sub>1</sub> B <sub>2</sub>
5x10 <sup>-4</sup> M (A <sub>2</sub> )	A <sub>2</sub> B <sub>0</sub>	A <sub>2</sub> B <sub>1</sub>	A <sub>2</sub> B <sub>2</sub>
1X10 <sup>-3</sup> M (A <sub>3</sub> )	A <sub>3</sub> B <sub>0</sub>	A <sub>3</sub> B <sub>1</sub>	A <sub>3</sub> B <sub>2</sub>

**Tabla 7.** Diseño factorial de dos factores para la evaluación del fotocatalizador.

Cada prueba requirió de 1L de solución de triclosán 4ppm, esta cantidad se vaciaba en el tanque de PVC del fotoreactor, adicionando el dióxido de titanio (1g) y según fuera el caso la correspondiente cantidad de persulfato. Al encender la bomba de recirculación, se daba inicio a la prueba, tomando una muestra inicial de 4mL considerada en tiempo cero. Se realizó la misma toma de muestra de acuerdo a los tiempos indicados en la Tabla 8.

Tiempo de prueba transcurrido (min)	Tiempo transcurrido entre cada muestreo	Tiempo de prueba transcurrido (min)	Tiempo transcurrido entre cada muestreo
0	0	75	15
10	10	90	15
20	10	110	20
30	10	130	20
45	15	150	20
60	15		

**Tabla 8.** Tiempos considerados para toma de muestra en minutos.

#### 2.2.8. Prueba de fotólisis

Esta prueba fue realizada para determinar el porcentaje de degradación del triclosán por luz solar en ausencia del fotocatalizador y el agente oxidante. Para ello se tomó 1L de solución de triclosán 4ppm se mantuvo en agitación, se tomó una muestra en los tiempos indicados en la Tabla 8. Esta prueba se realizó por duplicado para tener mayor cantidad de datos representativos.

#### 2.2.9. Prueba de oxidación de TCS con agente oxidante

Se realizó una prueba para determinar el efecto de oxidación del persulfato de sodio sobre el contaminante sin la presencia de dióxido de titanio. Esta prueba se realizó en el fotoreactor sin exposición solar, añadiendo el agente oxidante a la concentración con mayor eficiencia de degradación de los tres fotocatalizadores estudiados.

El agente oxidante utilizado en todas las pruebas es el persulfato de sodio de pureza al 98%. Para esta prueba se pesó un aproximado de 0.1214g de persulfato de sodio para una concentración de  $5 \times 10^{-4} \text{M}$  en 1L de solución. Se colocó dentro del tanque fotoreactor

junto con la solución de triclosán y se corrió la prueba bajo irradiancia solar durante 2.5 horas, tomando 4mL de muestra de acuerdo con los tiempos indicados en la Tabla 8.

#### 2.2.10 Pruebas de oxidación por fotocatalisis heterogénea

Mediante las pruebas de fotocatalisis se realizó una comparación de la eficiencia de oxidación de triclosan entre los tres diferentes catalizadores. Para ello, se llevaron a cabo pruebas por duplicado en fotoreactor, utilizando 1L de solución de triclosán 4ppm, añadiendo 0.1g de fotocatalizador.

Estas pruebas incluyen a las que se adiciona el agente oxidante persulfato de sodio en diferentes concentraciones. Las concentraciones de persulfato de sodio que se emplearon en la experimentación se indican en la Tabla 7 ( $1 \times 10^{-4}$ ,  $5 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$  M). Se determinó la cantidad de persulfato a pesar para un 1L de solución, acorde a cada concentración y esta se añadía junto con el fotocatalizador dentro del tanque fotoreactor previo al inicio de la prueba. Una vez iniciada la prueba se tomó muestreo desde tiempo cero hasta los tiempos ya mencionados.

### 2.3. DETERMINACIÓN DE CONCENTRACIÓN DE TRICLOSAN

#### 2.3.1. Espectrofotometría UV-vis

Para evaluar la eficiencia de degradación de triclosán, se determinó la concentración del contaminante en solución durante el transcurso de la prueba, realizando mediciones de absorbancia del compuesto en solución acuosa por espectrofotometría UV-vis.

Se utilizó un espectrofotómetro marca Shimadzu modelo UV1601 (Figura 16) equipado con dos lámparas que cubren el rango 190nm hasta 1100nm lo cual abarca la región ultravioleta y la región visible. Para llevar a cabo a lectura de la muestra se realizó un barrido de 190 a 800nm, utilizando una celda de cuarzo para evitar interferencias.



**Figura 16.** Fotografía de espectrofotómetro UV-vis Shimadzu modelo UV1601, Centro de Asimilación Tecnológica y vinculación FESC-UNAM.

Posterior a cada toma de muestra, se realizó una filtración para separar el  $\text{TiO}_2$  suspendido, ya que causaría interferencias en la medición. Para este método se utilizó un filtro de membrana de polipropileno con tamaño de poro de  $0.45\mu\text{m}$  y 13mm (Figura 17). La muestra filtrada se vació directamente a la celda de cuarzo para correr la lectura en el espectrofotómetro.



**Figura 17.** Filtro de membrana de  $0.45\mu\text{m}$

### 2.3.2. Medición de irradiancia.

Para el cálculo de las constantes cinéticas de reacción se considera la radiación recibida por el fotoreactor durante el tiempo que transcurrió una prueba. La medición de radiación se realizó cada 5 minutos y para ello se utilizó un medidor de UV marca Lutron modelo



YK-35UV (Figura 18), cuyo espectro UV del detector se encuentra en el rango de 290nm a 390nm, y permite la medición de radiación ultravioleta para rayos UVA y UVB en el rango de  $2 \text{ mW/cm}^2$ . Para realizar la medición el detector se colocaba sobre el plano en el que se encontraban colocados los CPC's.



**Figura 18.** Medidor de luz ultra violeta.

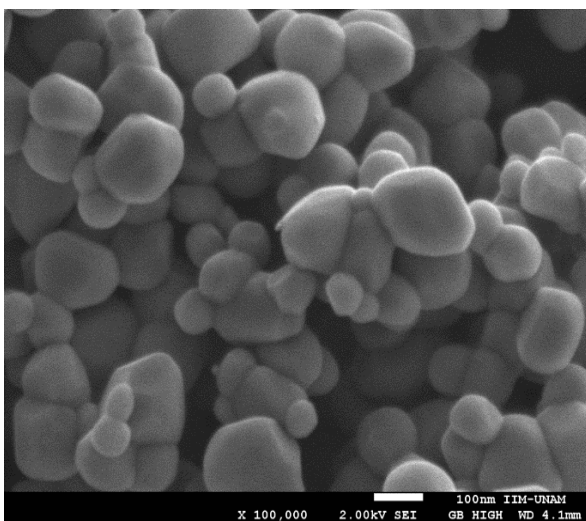
## CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 3.1 CARACTERIZACIÓN

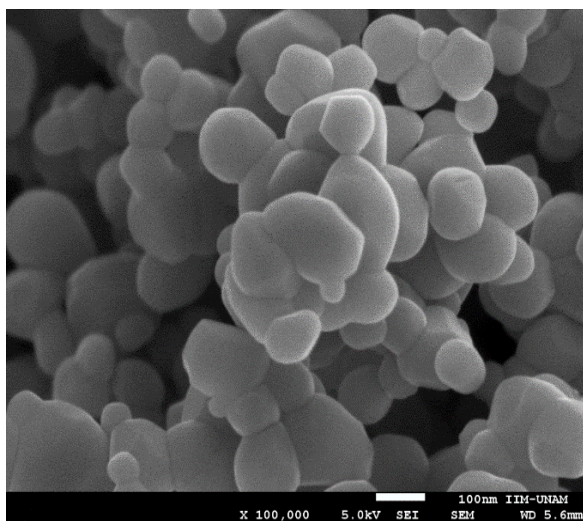
#### 3.1.1. Tamaño de partícula.

Por la técnica de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo se obtuvieron imágenes de las muestras de los fotocatalizadores  $\text{TiO}_2\text{-N}$  y  $\text{TiO}_2\text{-P}$ . Los diámetros de partícula se determinaron mediante la medición con un calibrador que alcanza a medir centésimas de milímetro. Se seleccionaron 3 imágenes de mejor resolución y con base a la escala se obtuvieron los diámetros de partícula en unidades nanométricas.

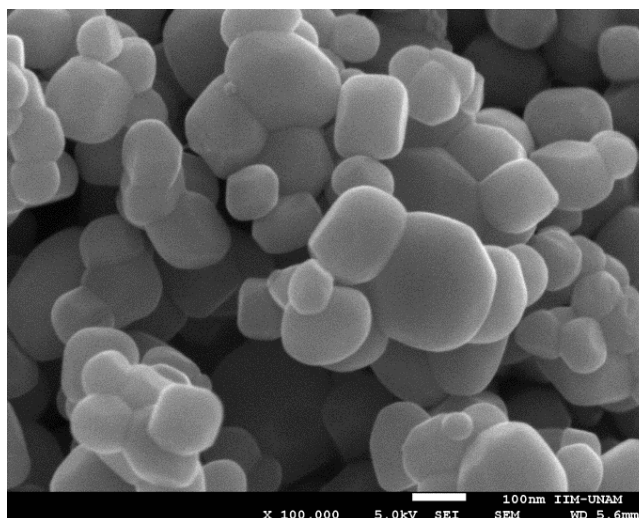
Las siguientes imágenes (Figura 19-21) corresponden al fotocatalizador  $\text{TiO}_2\text{-P}$ , obtenidas a una escala de 100nm con 100, 000 aumentos, manteniendo el voltaje de 2 a 5Kv y el WD de 4.1 a 5.6mm. Se obtuvo la imagen en impresión tamaño carta y de esta manera se realizó la medición del diametro a diferentes particulas, tomando las mejor visibles y de diversos tamaños.



**Figura 19.** Fotocatalizador  $\text{TiO}_2\text{-P}$  100,000 aumentos, zona 1.



**Figura 20.** Fotocatalizador  $\text{TiO}_2\text{-P}$  100,000 aumentos, zona 2.



**Figura 21.** Catalizador  $\text{TiO}_2\text{-P}$  a 100,000 aumentos, zona 3.

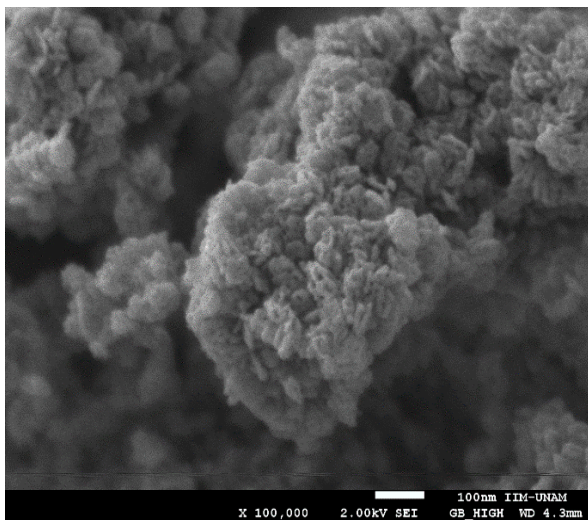
En la Tabla 9 aparecen las mediciones realizadas a diferentes partículas en las imágenes obtenidas de la muestra para fotocatalizador  $\text{TiO}_2\text{-P}$ .

Diámetro (nm)		
Zona 1	Zona 2	Zona 3
138.86	153.83	94.76
105.37	88.20	132.61
83.98	133.58	146.39
90.54	94.59	126.98
136.14	73.37	250.13
127.95	167.12	78.39
	110.04	131.07
	86.22	
Media ( $\bar{x}$ )		
113.806	113.368	137.19

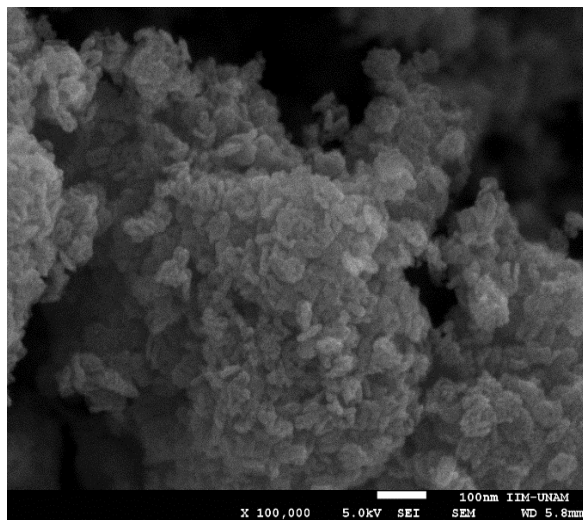
**Tabla 9.** Diámetros de partícula para fotocatalizador  $\text{TiO}_2\text{-P}$ .

Las siguientes imágenes (Figura 22-25) corresponden al fotocatalizador  $\text{TiO}_2\text{-N}$ , obtenidas a una escala de 100nm con 100, 200 y 250 mil aumentos, manteniendo el voltaje de 2 a

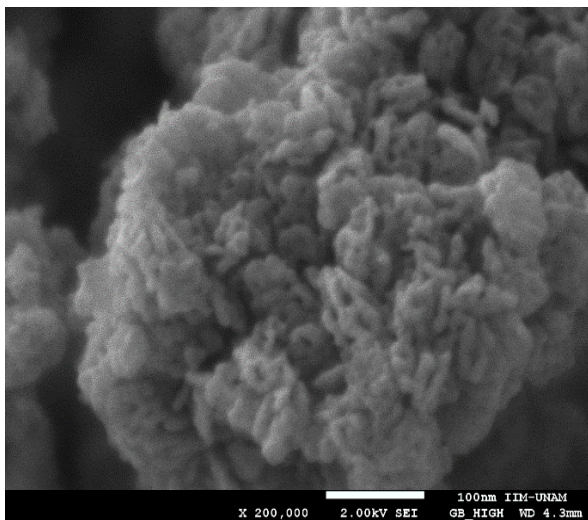
5Kv y el WD de 4.3 a 5.8mm. Como puede observarse a simple vista las partículas de  $\text{TiO}_2\text{-N}$  son de menor diámetro en comparación del fotocatalizador  $\text{TiO}_2\text{-P}$ . Además la partícula tiene una forma diferente, con  $\text{TiO}_2\text{-P}$  las partículas presentan una forma redonda amorfa, mientras que con  $\text{TiO}_2\text{-N}$  las partículas son circulares alargadas.



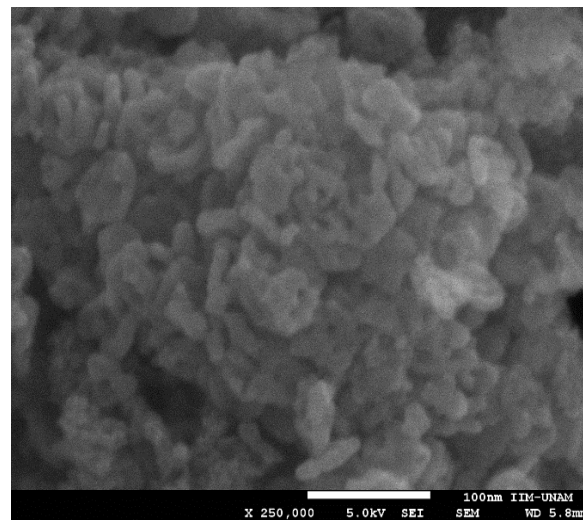
**Figura 22.** Catalizador  $\text{TiO}_2\text{-N}$  obtenida a 100,00 aumentos, zona 1.



**Figura 23.** Catalizador  $\text{TiO}_2\text{-N}$  obtenida a 100,00 aumentos, zona 2.



**Figura 24.** Catalizador  $\text{TiO}_2\text{-N}$  a 200, 000 aumentos, zona 3.



**Figura 25.** Catalizador  $\text{TiO}_2\text{-N}$  a 250, 000 aumentos, zona 4

La Tabla 10 muestra los diámetros de partícula obtenidos de las respectivas imágenes del catalizador TiO<sub>2</sub>-N. La Tabla 11 muestra un análisis de estadística descriptiva de los datos de diámetro de partícula obtenidos para los fotocatalizadores TiO<sub>2</sub>-N y TiO<sub>2</sub>-P. A partir de los resultados podemos decir que el fotocatalizador TiO<sub>2</sub>-N se caracteriza por tener partículas con diámetro de partícula máximo de 56.77nm, y valor promedio de 18.36nm. Por su parte, el fotocatalizador TiO<sub>2</sub>-P posee un tamaño de partícula mayor a 73.37nm, con un valor medio de 121.43nm. El fotocatalizador TiO<sub>2</sub>-P25 de acuerdo con los datos de la literatura (Fernández, 2003) y en información técnica del proveedor Evonik industries (Evonik, 1990), tiene un tamaño de partícula medio de 20 a 40nm.

Diámetro (nm)			
Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4
18.89	17.34	45.46	56.77
21.40	17.65	14.36	8.07
15.09	32.70	18.68	12.31
13.24	11.69	10.73	13.12
15.62	15.31	13.00	11.41
20.17	15.05	16.32	9.11
14.96	18.76		10.52
18.80	38.22		13.53
17.30	17.52		14.23
16.81			
Media ( $\bar{x}$ )			
17.228	20.471	19.7583	16.563

**Tabla 10.** Diámetros de partícula para el fotocatalizador TiO<sub>2</sub>-N.

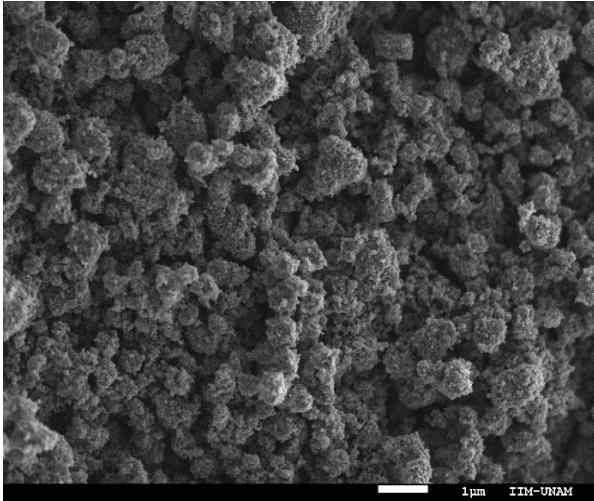
Tamaño de partícula (nm)	TiO <sub>2</sub> -N	TiO <sub>2</sub> -P	TiO <sub>2</sub> -P25
Mínimo	8.07	73.37	Tamaño medio entre 20-40nm (Evonik, 1990; Fernández, 2003; Carbajo, 2013)
Promedio	18.36	121.43	
Máximo	56.77	250.13	
Desviación estándar	10.24	37.97	

**Tabla 11.** Datos estadísticos de los diámetros obtenidos para los catalizadores TiO<sub>2</sub>-N y TiO<sub>2</sub>-P.

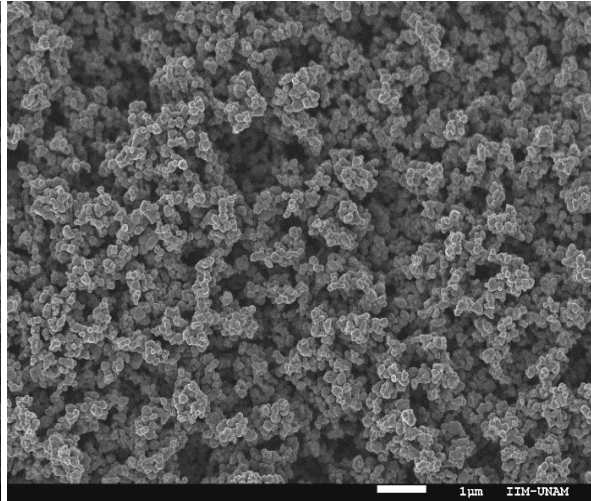
El tamaño de partícula suele repercutir en el proceso de adsorción que se lleva a cabo en la superficie del fotocatalizador para continuar con el proceso de oxidación fotocatalítica. De acuerdo con Weber (2003) la adsorción es un fenómeno superficial, que depende de manera proporcional al área superficial específica (área total que está disponible para la adsorción). Por tanto, la cantidad adsorbida por peso unitario de adsorbente sólido es tanto mayor cuanto más finamente dividido y poroso esté el sólido. La velocidad de adsorción debería exhibir un aumento gradual en función del inverso del diámetro de las partículas adsorbentes.

Por ende, un menor tamaño de partícula en suspensión del fotocatalizador TiO<sub>2</sub>-N permitiría que la superficie expuesta del dióxido de titanio sea mayor en la fase acuosa, lo que facilita el acceso de los reactantes a la superficie catalítica.

Por otra parte, las imágenes mostradas abajo fueron tomadas bajo la misma condición de escala, aumento y voltaje, y en estas se observa una clara diferencia entre los agregados formados por las partículas de cada catalizador. Los aglomerados de partícula de TiO<sub>2</sub>-N (Figura 26) dificultan tan solo diferenciar una sola partícula. Lo que no ocurre con el fotocatalizador TiO<sub>2</sub>-P ya que las partículas se encuentran más dispersas sin aglomeración de muchas partículas (Figura 27).



**Figura 26.** Fotocatalizador TiO<sub>2</sub>-N escala de 1μm a 10, 000 aumentos, para visualizar los aglomerados de partículas



**Figura 27.** Fotocatalizador TiO<sub>2</sub>-P escala de 1μm a 10, 000 aumentos, para visualizar los aglomerados de partículas

Esto puede ser una desventaja para el fotocatalizador TiO<sub>2</sub>-N ya que, de acuerdo con el estudio de Carbajo (2013) los agregados de partícula morfológica de mayor tamaño llegan a limitar en mayor medida la difusión y la absorción de la radiación en las partículas cristalinas del TiO<sub>2</sub>, y repercutir negativamente en la eficiencia de degradación del contaminante.

Más adelante veremos cómo repercuten estas características en la cinética de reacción de cada uno de los catalizadores por ahora conviene mostrar los resultados obtenidos para el microanálisis por dispersión de energías de Rayos X (EDS).

### 3.1.2. Microanálisis por dispersión de energía de rayos X (EDS)

La espectrometría de dispersión de energías de rayos X parte de las interacciones electrones - muestra generadas en la microscopia electrónica de barrido. Los electrones secundarios al ser expulsados por un electrón primario dejan una vacante en el átomo, que posteriormente tiende a ser ocupada por un electrón local de algún orbital más externo. Esta reestructuración deja al átomo con un excedente de energía y para que vuelva al equilibrio emite un fotón de rayos X (Yañez *et al.*, 2014).

La energía de los fotones emitidos se encuentra directamente relacionada con el peso atómico del elemento emisor. De este modo, midiendo con un detector apropiado se

puede determinar por la energía de cada fotón, cual es el elemento que lo está produciendo, y al determinar el número de fotones emitido de cada energía se puede obtener la cantidad relativa de cada elemento (Yañez *et al.*, 2014).

Es así como, a través del microanálisis por EDS fue posible obtener información acerca de la composición química de las muestras. El barrido se realizó en tres diferentes sitios de la muestra y de los datos recabados se realizó un promedio. Se determinaron los elementos que componen cada una de las muestras, obteniendo el porcentaje atómico y de peso.

Los resultados del análisis cuantitativo por EDS indican que las muestras contienen el 97.24% atómico y 98.49% en peso de los elementos Ti y O del fotocatalizador TiO<sub>2</sub>-N. Se obtuvo también el 97.54% atómico y 98.93% en peso de los elementos Ti y O en el fotocatalizador y TiO<sub>2</sub>-P. El porcentaje restante, como se muestra en las tablas 12 y 13 corresponde a elementos encontrados en pequeñas proporciones. Para el fotocatalizador TiO<sub>2</sub>-N se detectó sodio, silicio, fósforo, cobre y zinc; mientras que el fotocatalizador TiO<sub>2</sub>-P se determinaron señales de los elementos aluminio, potasio, níquel, cobre y zinc.

TiO <sub>2</sub> -N		
Elemento	Peso %	Atómico %
O	55.68	78.70
Ti	41.56	19.80
Na	0.35	0.35
Si	0.48	0.39
P	0.22	0.16
Cu	1.02	0.36
Zn	0.69	0.24

**Tabla 12.** Análisis cuantitativo EDS de la muestra TiO<sub>2</sub>-N

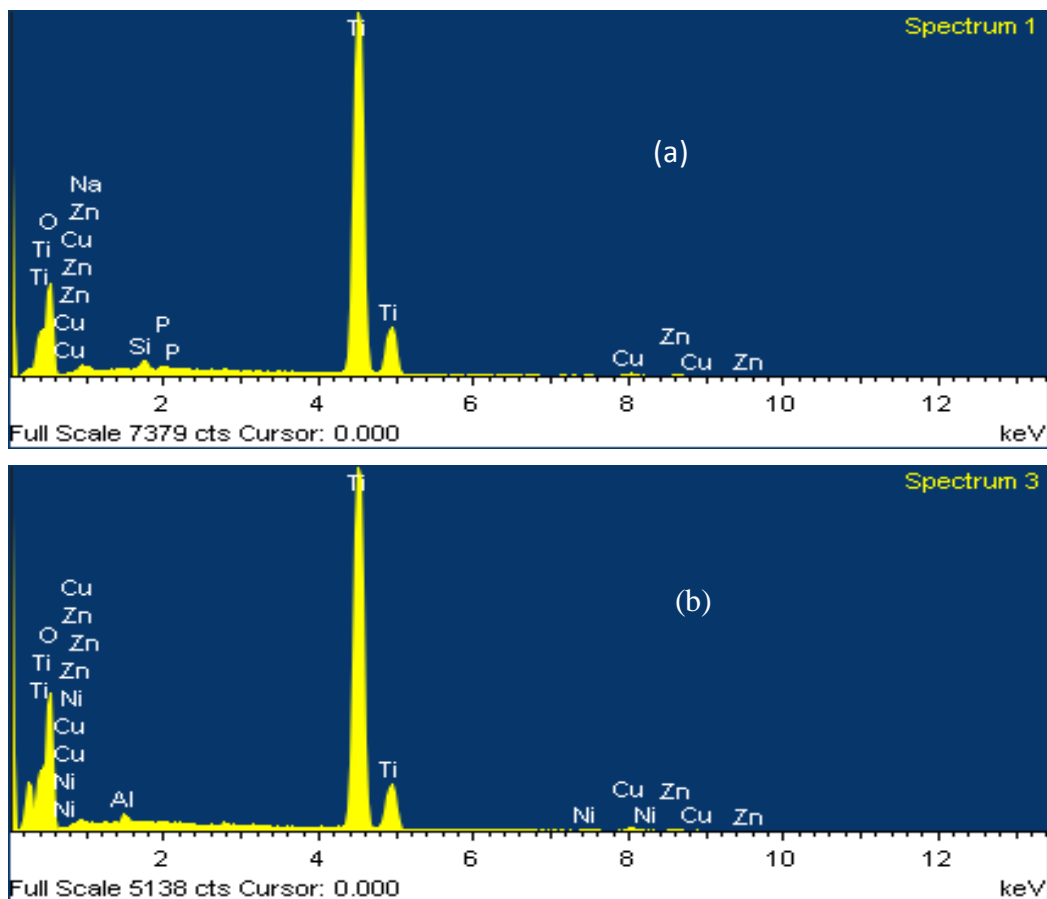


TiO <sub>2</sub> -P		
Element	Peso %	Atómico %
O	55.56	78.92
Ti	41.97	20.01
Al	0.37	0.31
K	0.1	0.06
Ni	0.09	0.03
Cu	1.14	0.41
Zn	0.77	0.27

**Tabla 13.** Análisis cuantitativo EDS de la muestra TiO<sub>2</sub>-P

Entre ambos fotocatalizadores el porcentaje atómico del titanio y oxígeno es prácticamente la misma. Se observa también que el porcentaje del oxígeno es mayor que la del titanio, debido a que por cada molécula de TiO<sub>2</sub>, hay dos átomos de oxígeno por uno de titanio.

En los espectros obtenidos por EDS (Figura 28) se grafica el número (conteo) de rayos X recibidos y procesados por el detector en función de los niveles atómicos de los elementos encontrados. Para ambos catalizadores se puede observar los picos de cada uno de los elementos detectados por el equipo.



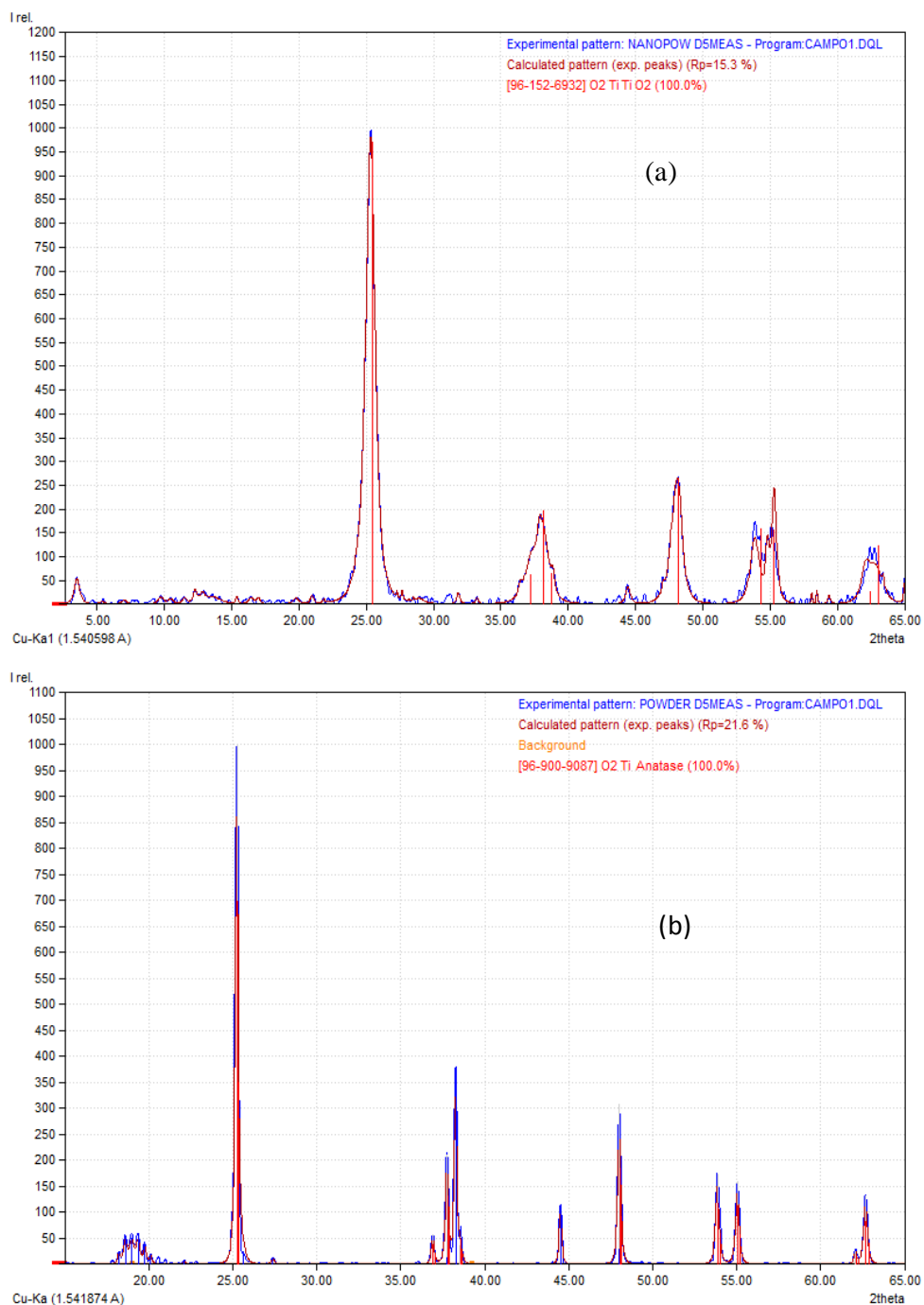
**Figura 28.** Espectro de rayos X obtenido por análisis EDS del (a) fotocatalizador TiO<sub>2</sub>-N y (b) fotocatalizador TiO<sub>2</sub>-P.

### 3.1.3. Tamaño de cristal

El análisis de fase y tamaño de cristal se realizó mediante la técnica de caracterización por difracción de rayos X. Los patrones de DRX para las muestras TiO<sub>2</sub>-N y TiO<sub>2</sub>-P se muestran en la Figura 29 para ángulos de difracción de  $2\theta$  entre 5° y 70°. De acuerdo con el patrón de ajuste 96-152-6932 (Weirich *et al.*, 2000) de DRX para el fotocatalizador TiO<sub>2</sub>-N, se lograron identificar 5 picos primarios ubicados en los ángulos de difracción: 25.36°, 38.21°, 48.19°, 55.32° y 62.72°. El patrón 96-900-9059 (Wyckoff, 1963) de DRX de ajuste para TiO<sub>2</sub>-P registra 6 picos a 25.26°, 37.77°, 48.02°, 53.86°, 55.05°, 62.68°.

La ubicación de los picos en ambos fotocatalizadores, puede atribuirse a diferentes planos de difracción de la fase anatasa TiO<sub>2</sub>. Mohammad *et al.*, (2008) determinaron cinco picos primarios a 25.2°, 38°, 48.2°, 55° y 62.5° para un fotocatalizador TiO<sub>2</sub> 100% fase anatasa.

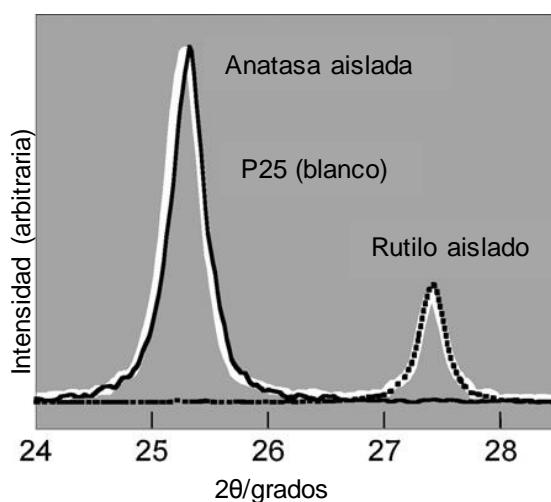
Estos datos se asemejan a los determinados en  $\text{TiO}_2$  -N y  $\text{TiO}_2$  -P, por tanto, ambos poseen 100% la fase cristalina anatasa.



**Figura 29.** Difractogramas del ajuste de patrones de difracción experimental y teórico para el fotocatalizador  $\text{TiO}_2$  -N (a) de  $0^\circ$ - $70^\circ$  y  $\text{TiO}_2$  -P (b) de  $15^\circ$  a  $65^\circ$ .

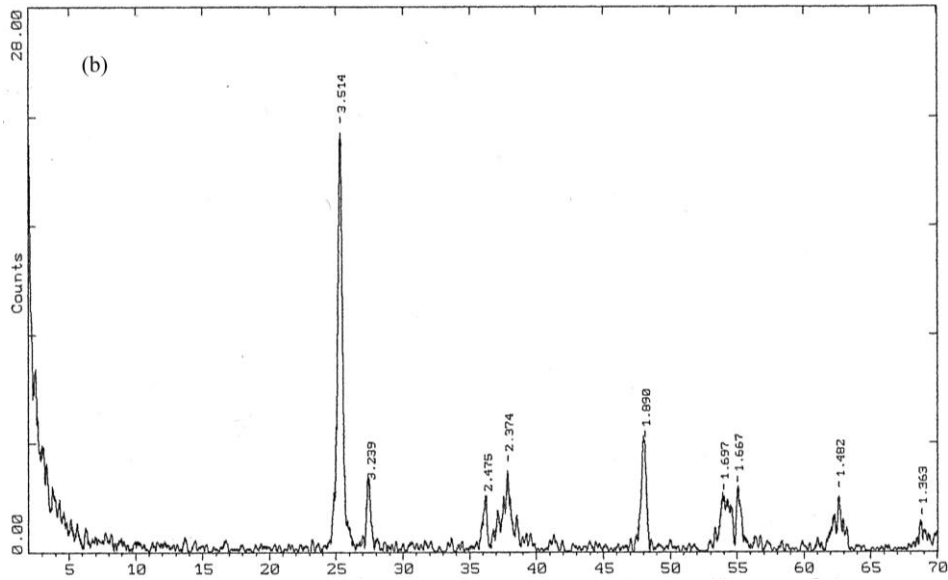
Por su parte, es bien sabido que el fotocatalizador Degussa P-25 posee fase anatasa al menos en un 80% y fase rutilo en un 20% (Mohammad *et al.*, 2008). En el fotocatalizador P-25 se detectan picos a 25.2, 27.5°, 36°, 54° y 69°. A partir de estos datos, la más clara diferencia del  $\text{TiO}_2$  -P25 respecto a los anteriores fotocatalizadores, es que seguido del pico más alto en 25.2° característico de la fase anatasa, se encuentra un segundo pico a 27.5° característico de la fase rutilo.

Ohtani *et al.*, (2010) realizaron en un estudio de la composición cristalina del P-25 en el que se obtiene la representación (Figura 30) de partes de patrones de DRX de polvos de anatasa (línea continua) y rutilo (línea de puntos) aislados y normalizados cada uno, comparándolos bajo el patrón de P-25 original (línea blanca). Finalmente, se determina que del patrón DRX para Degussa P-25, el primer pico a 25.3° corresponde a la fase anatasa y un segundo pico a 27.4° corresponde a la fase rutilo.



**Figura 30.** Partes de patrones de difracción de rayos X (DRX) normalizados de polvos de anatasa (línea continua) y rutilo (línea de puntos) aislados y P25 original (línea blanca) (Ohtani *et al.*, 2010).

Con base en los patrones y comparando los picos que se obtienen del difractograma de  $\text{TiO}_2$  Degussa P-25 se comprueba la existencia de dos fases en dicho fotocatalizador. La Figura 31 representa un difractograma completo de 0 a 70° para el fotocatalizador P-25 en el que se observan los picos correspondientes de fase anatasa y el pico característico de fase rutilo.



**Figura 31.** Difractograma de fotocatalizador Degussa P-25 (Mohammad *et al.*, 2008)

El tamaño medio de cristal se determinó aplicando la ecuación de Debye-Scherrer (ecuación 26), utilizando un valor de  $K=1$ .

$$t = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (26)$$

El tamaño medio de cristal obtenido para cada fotocatalizador se menciona en la Tabla 14 junto a los valores considerados de cada una de las variables de la ecuación, considerando los valores obtenidos por los reportes generados en la difracción de rayos X para  $\text{TiO}_2\text{-N}$  y  $\text{TiO}_2\text{-P}$ .

Datos de ecuación de Debye-Scherrer	Catalizador	
	TiO <sub>2</sub> -N	TiO <sub>2</sub> -P
Longitud de onda	1.540598	1.541874
Anchura del pico a media altura	2.53mm	0.85mm
Factor de forma	1	1
Angulo de Bragg	25.33	25.26

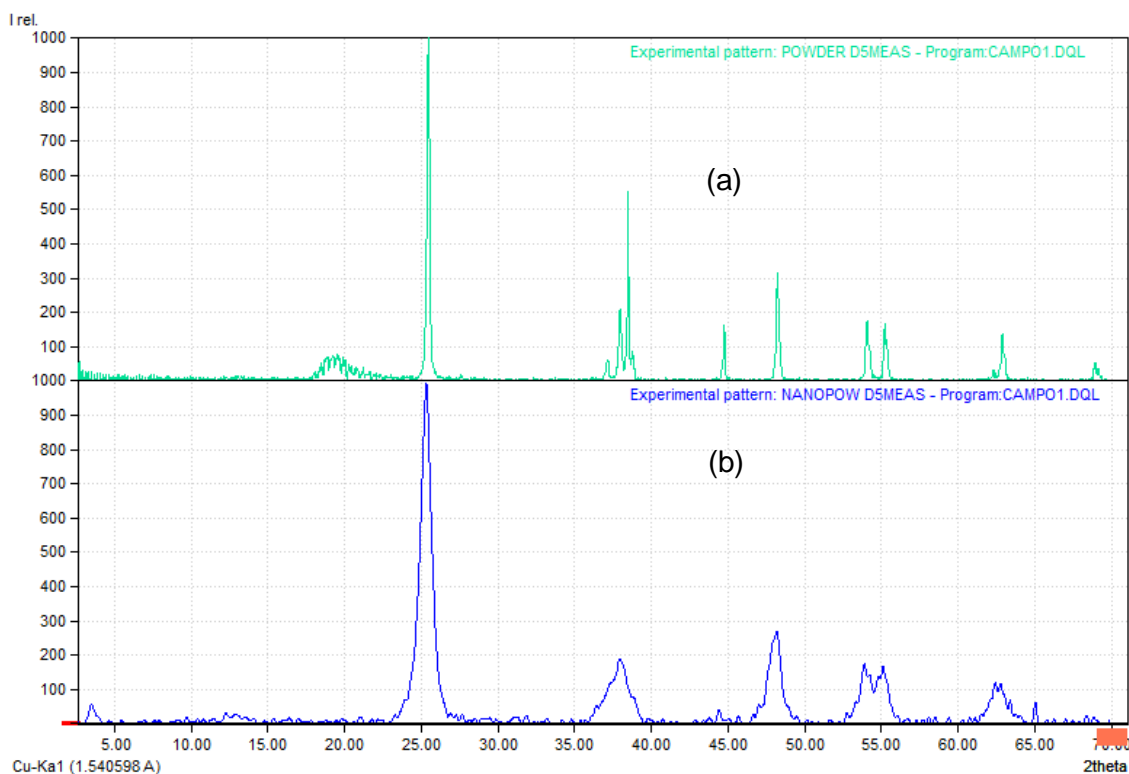
**Tabla 14:** Datos obtenidas por los reportes de patrones de ajuste del análisis de Difracción de rayos X de las muestras TiO<sub>2</sub>-N (Weirich, Winterer *et al.*, 2000) y TiO<sub>2</sub>-P (Wyckoff, 1963).

Mediante el informe de patrones teóricos de DRX se obtuvieron los parámetros de red (Tabla 15) mismos que proporcionan los valores dimensionales de la celda. En el caso de TiO<sub>2</sub> por su estructura tetragonal el parámetro a y b son iguales, por lo que se consideran únicamente los parámetros a y c. Con base en los valores de estos últimos parámetros, en dimensiones de celda TiO<sub>2</sub>-N es menor que TiO<sub>2</sub>-P. Esto corresponde con los valores determinados para el tamaño medio de cristal, pues de manera similar TiO<sub>2</sub>-N es menor que TiO<sub>2</sub>-P.

Parámetros de Celda	Fotocatalizador		
	TiO <sub>2</sub> -N	TiO <sub>2</sub> -P	TiO <sub>2</sub> -P25 Rutilo/Anatasa
Estructura cristalográfica	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal
Grupo espacial	I4 <sub>1</sub> /amd	I4 <sub>1</sub> /amd	P4 <sub>1</sub> /amd; I4 <sub>1</sub> /amd
Parámetros de celda (Å)	a= 3.7710 c= 9.4300	a= 3.7850 c= 9.5140	a=4.5933 / a=3.7852 c=2.9592 / c=9.5139
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	3.956	3.893	1.30
Tamaño medio de cristal (nm)	0.6209	1.828	29.4 / 20.4

**Tabla 15.** Parámetros de Celda determinados para fotocatalizadores TiO<sub>2</sub>-N (Weirich, Winterer *et al.*, 2000), TiO<sub>2</sub>-P (Wyckoff, 1963) y TiO<sub>2</sub>-P25 (Mohamed y Rajeev, 2016; Carbajo, 2013).

La comparación de los dos difractogramas (Figura 32) que mientras mayor sea el ancho a media altura de pico, menor será el tamaño medio de cristal.

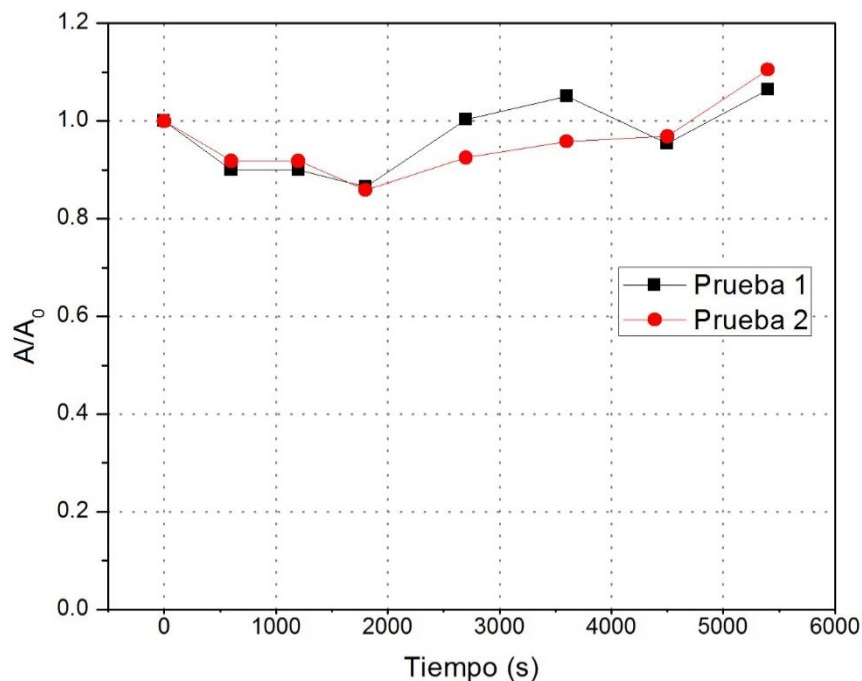


**Figura 32.** Comparación entre difractogramas obtenidos por difracción de rayos X, utilizando el programa Match, para las muestras  $\text{TiO}_2\text{-P}$  (a) y  $\text{TiO}_2\text{-N}$  (b) experimentales.

## 3.2. PRUEBAS ADICIONALES

### 3.2.1. Fotólisis

Las pruebas de fotólisis se realizaron únicamente con el objetivo de determinar el porcentaje de degradación de triclosán por exposición a rayos ultravioleta en ausencia del fotocatalizador  $\text{TiO}_2$  y la degradación del persulfato de sodio. Se realiza el grafico  $A/A_0$  en función del tiempo de reacción que corre la prueba (Figura 33). En el grafico se observa una tendencia a la disminución de triclosán hasta los 1800s (30min), posterior a este tiempo la lectura de absorbancia tiene un aumento. Este suceso no solo se presenta en esta prueba, se presenta incluso en algunas pruebas corridas con los fotocatalizadores principalmente sin presencia del agente oxidante.



**Figura 33.** Eliminación de TCS por fotólisis,  $A/A_0$  en función del tiempo de reacción

Varias son las publicaciones realizadas para el estudio de degradación de triclosán por fotólisis. Hyun *et al.*, (2009) indican que la concentración de triclosán disminuye hasta llegados los 30min de reacción, posterior a esto la concentración tiende a aumentar debido una interferencia en las mediciones causadas por los intermediarios producidos en la reacción.

Hyun *et al.*, (2009) afirman que la degradación de triclosán genera dibenzo-dicloro-p-dioxina (DCDD), dibenzo-p-dioxina, diclorofenol, fenol y ácido benzoico. En el proceso de fotólisis se generan principalmente los subproductos de tipo dioxina, a través de la acción directa de fotones con triclosán. Los intermediarios DCDD y dibenzo-p-dioxina absorben luz ultravioleta en el espectro, a valores cercanos a la longitud de máxima absorción de triclosán (Martínez, 2014), lo cual explica la interferencia y la variación en las mediciones de absorbancia (Aranami y Readman, 2007; Hyun Seok *et al.*, 2009).

De acuerdo con el estudio de Hyun *et al.* (2009) y Huang *et al.* (20016), el mecanismo que explica la formación de los intermediarios de tipo dioxina en el proceso de fotólisis, es a partir de la ruptura del enlace C-Cl por acción de fotones. Así mismo, la desaparición de los intermedios de tipo dioxina durante la fotocatalisis, puede estar estrechamente relacionada con la producción de radical  $HO^\circ$ . Con este radical es posible atacar los

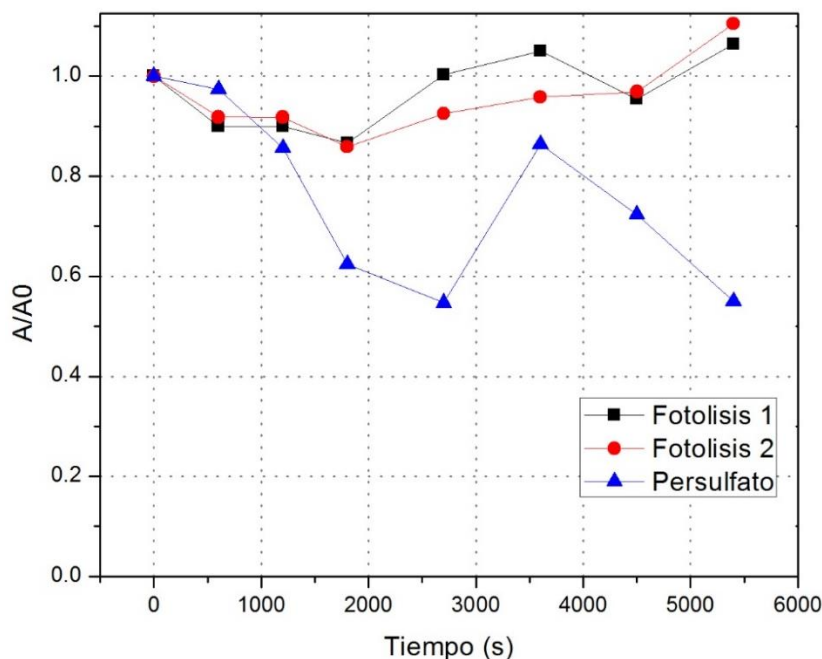


productos intermedios como DCDD y dibenzo-pioxina, descomponer el enlace de dioxinas, dando como resultado la producción de diclorofenol, clorofenol y fenol.

Esto indica que algunas especies oxidantes, como el radical  $\text{HO}^\circ$ , son factores clave para evitar generar intermedios de tipo dioxina en la oxidación de triclosán. Por ello, la reacción fotocatalítica tiende a ser una alternativa para la eliminación de subproductos de reacción más tóxicos y dañinos que el compuesto inicial (Hyun *et al.*, 2009).

### 3.2.2. Oxidación de TCS con persulfato de sodio

Se realizó una prueba para determinar la oxidación del persulfato de sodio sobre el triclosán en ausencia del fotocatalizador  $\text{TiO}_2$ . Como se aprecia en la Figura 34, la disminución de concentración de triclosán es mayor en comparación con el proceso de fotólisis. Así mismo, hay un incremento posterior a los 1800s (30min), de tal manera que ocurre algo similar que en la prueba de fotólisis. Por lo que, aunque en la reacción de oxidación de persulfato se generan radicales  $\text{HO}^\circ$  y  $\text{SO}_4^\circ$ , posiblemente no es suficiente para evitar que la reacción de oxidación lleve a vías que generen los intermediarios de tipo dioxina.

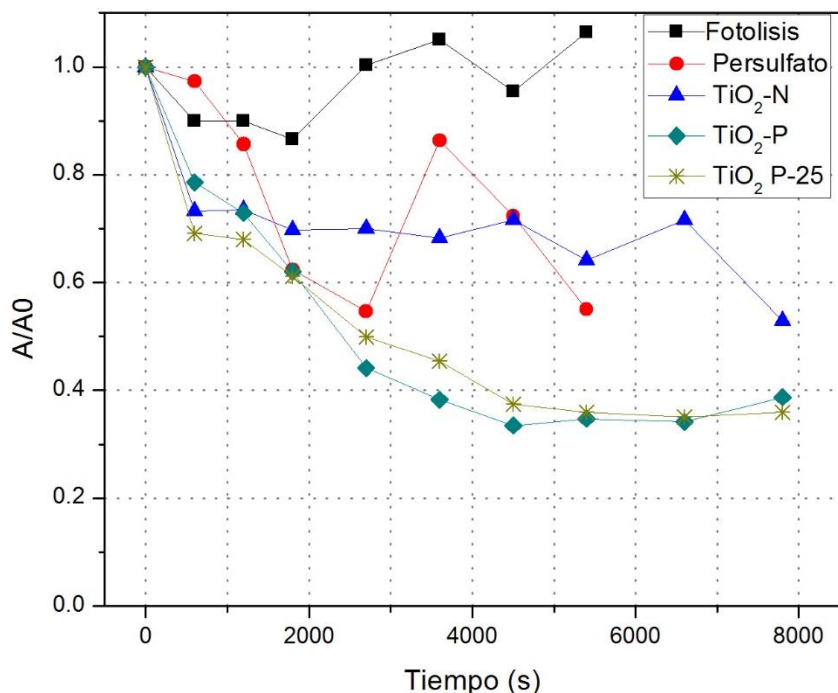


**Figura 34.** Degradación de triclosán con persulfato en ausencia de dióxido de titanio sin efecto de UV.

### 3.3. OXIDACIÓN DE TRICLOSÁN POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA CON TiO<sub>2</sub>

#### 3.3.1. Pruebas con TiO<sub>2</sub> en ausencia del agente oxidante

En la Figura 35 se representa las pruebas de oxidación de triclosán por fotólisis, la prueba de oxidación con persulfato en ausencia de UV y las realizadas con los diferentes fotocatalizadores de TiO<sub>2</sub> en ausencia de persulfato. Estas últimas arrojan un mayor porcentaje de oxidación de triclosán, debido a la acción de fotones sobre TiO<sub>2</sub> que generan radicales HO<sup>°</sup>. De esta forma, se disminuye la probabilidad de producir compuestos de tipo dioxina, que además causan interferencia en las mediciones, y se incrementa significativamente la oxidación de triclosán en comparación del proceso de fotólisis y la sola prueba del agente oxidante.



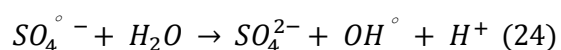
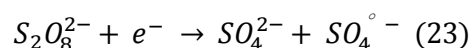
**Figura 35.** Efecto de oxidación fotocatalítica de triclosán con TiO<sub>2</sub> en ausencia de agente oxidante, para los diferentes catalizadores, comparación sobre las pruebas por fotólisis.

De los tres fotocatalizadores, con TiO<sub>2</sub>-N aún se presenta de manera acentuada la disminución de triclosán y posterior a los 30min un incremento repentino. Lo que ocurre de manera menos significativa con los fotocatalizadores TiO<sub>2</sub>-P y TiO<sub>2</sub>-P25. Así mismo mediante la gráfica se observa que el fotocatalizador con mejor oxidación de triclosán en ausencia de persulfato es TiO<sub>2</sub>-P25, seguido del fotocatalizador TiO<sub>2</sub>-P y en última

instancia  $\text{TiO}_2\text{-N}$ . Por tanto, el fotocatalizador  $\text{TiO}_2\text{-N}$  no posee las mejores condiciones y características como para favorecer la eficiencia de degradación.

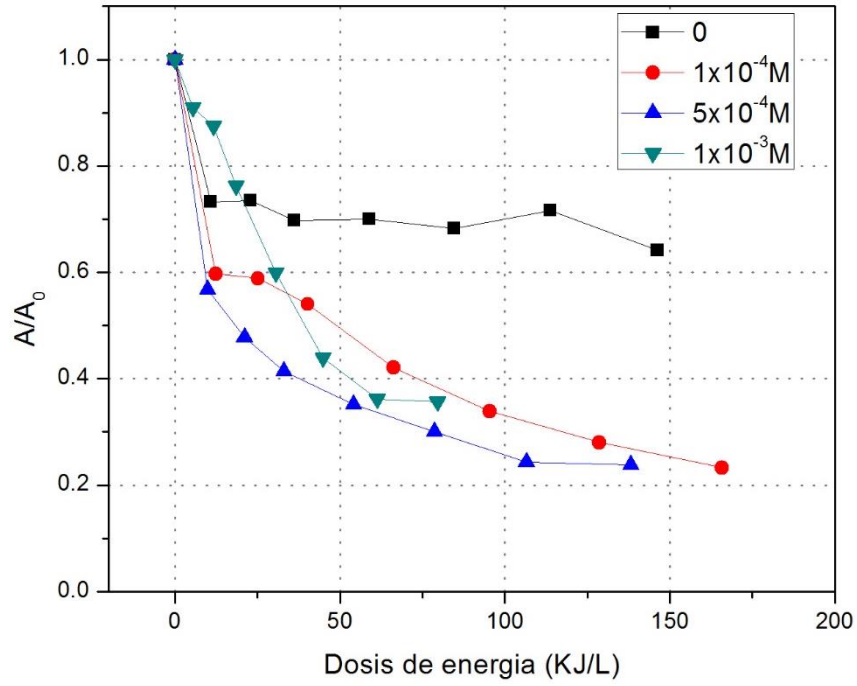
### 3.3.2. Pruebas con $\text{TiO}_2$ . Efecto de persulfato de sodio

El peroxodisulfato (persulfato) es un potente agente oxidante con un potencial estándar de  $E^\circ = 2.01 \text{ V}$  y puede descomponerse en el radical  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  por radiación UV ( $\lambda \leq 270 \text{ nm}$ ). Puede considerarse un agente oxidante beneficioso en la desintoxicación fotocatalítica ya que la formación del radical persulfato se lleva a cabo por reacción con los electrones semiconductores fotogenerados como se muestra en la ecuación 23 (Malato *et al.*, 2009).

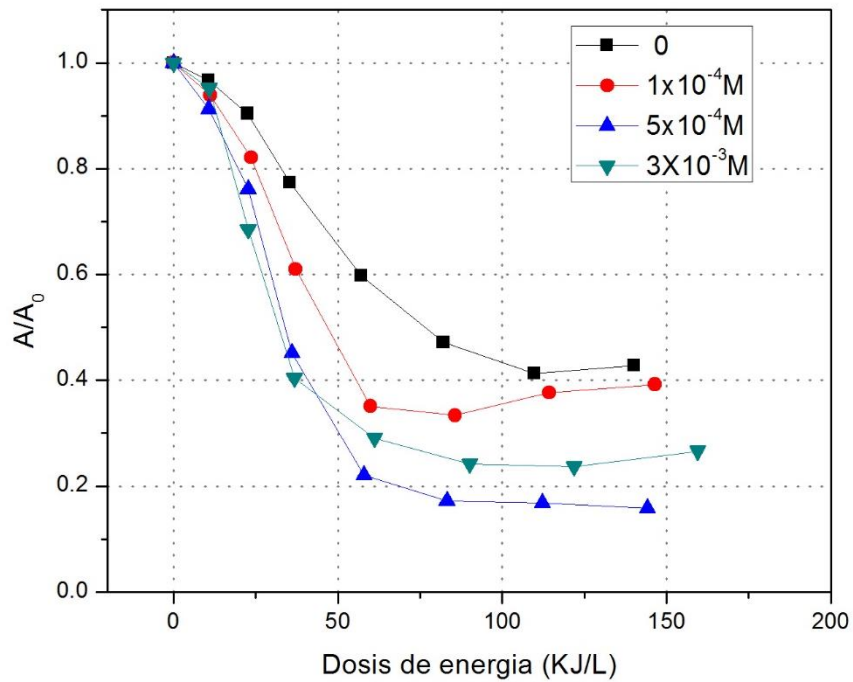


El radical anión sulfato ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) también es un oxidante fuerte ( $E^\circ = 2.6 \text{ V}$ ) y se mezcla en al menos tres modos de reacción con compuestos orgánicos: al abstraer un átomo de hidrógeno del carbono saturado, al agregar al carbono insaturado o aromático y al eliminar un electrón de los aniones carboxilato y de ciertas moléculas neutras. El radical sulfato también es capaz de oxidar el cloruro produciendo  $\text{Cl}^\cdot$ ,  $\text{Cl}_2^\cdot$  y  $\text{Cl}_2$  (Malato *et al.*, 2009).

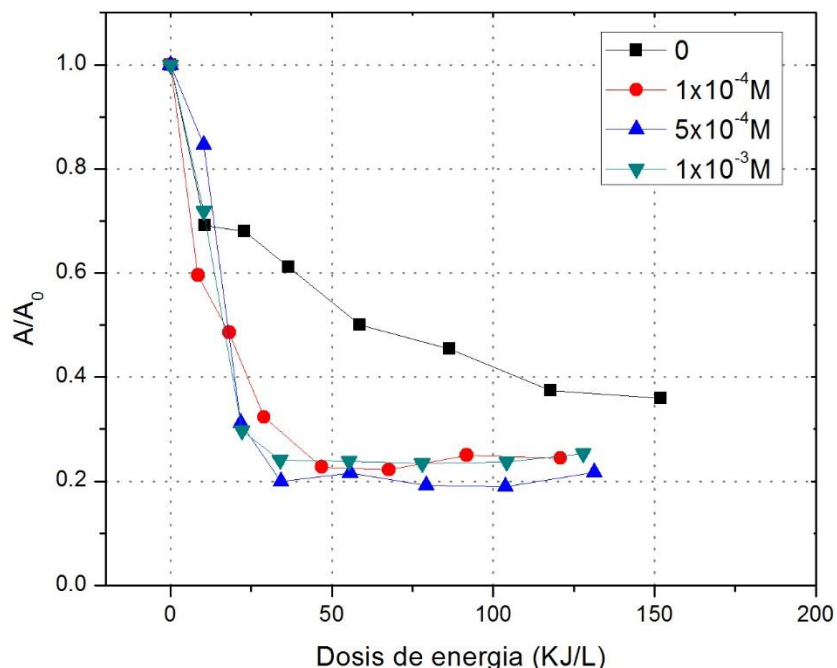
A partir de esto y mediante los resultados de absorbancia se obtienen las respectivas graficas de  $A/A_0$  en función de la dosis de energía (Figura 36, 37 y 38).



**Figura 36.** Degradación de TCS en función de la dosis de energía para el fotocatalizador TiO<sub>2</sub>-N a diferentes concentraciones de persulfato



**Figura 37.** Degradación de TCS en función de la dosis de energía para el fotocatalizador TiO<sub>2</sub>-P a diferentes concentraciones de persulfato.



**Figura 38.** Degradación de TCS en función de la dosis de energía para el fotocatalizador TiO<sub>2</sub>-P25 a diferentes concentraciones de persulfato.

En las tres gráficas se evidencia que la concentración de persulfato que alcanza la máxima remoción de triclosán es  $5 \times 10^{-4} \text{M}$ . Esto se confirma, mediante el cálculo de porcentaje de remoción, obtenido a partir de los resultados de  $A/A_0$ , estableciendo una relación directa de las lecturas de absorbancia con la concentración de triclosán. Se considera la absorbancia en tiempo 0 como el 100% de concentración de TCS y a partir de ello se realiza el cálculo correspondiente para la obtención de porcentaje de eliminación a un tiempo X en la reacción.

Los resultados obtenidos del cálculo de porcentaje de remoción de TCS al término de la reacción para los tres fotocatalizadores a diferentes concentraciones de persulfato se mencionan en la Tabla 16. A partir de estos, se afirma que la adición del agente oxidante incrementa el porcentaje de eliminación de triclosán. Para Blanco *et al.*, (2001) y Malato *et al.*, (2009) la velocidad de reacción fotocatalítica se incrementa con la adición de persulfato porque evita y reduce la probabilidad de recombinación, además de que genera radicales  $\text{OH}^\circ$  adicionales.

Así mismo, los datos proporcionados en la Tabla 16 se confirma que la concentración de persulfato con mejor eficiencia para la oxidación de TCS y por tanto, ideal para el sistema

fotocatalítico es  $5 \times 10^{-4} \text{M}$ . A esta concentración, se tienen porcentajes de eliminación mayores al 75% en los diferentes catalizadores.

Mediante los resultados de cada reacción se observa rápidamente que el fotocatalizador P-25 oxida rápidamente TCS con menores dosis de energía, por tanto, la máxima oxidación se consigue en menor tiempo. Con el fotocatalizador  $\text{TiO}_2\text{-P}$  también disminuye la concentración de TCS con pequeñas dosis de energía, sin embargo con  $\text{TiO}_2\text{-N}$  es necesario, dosis de energía más elevadas. En algunas reacciones se alcanza a presentar un incremento en las lecturas de absorbancia. Este fenómeno es debido posiblemente a los subproductos generados tras la reacción de oxidación, que tienen picos de absorbancia cercanos a triclosán.

Se podría haber esperado que la concentración de persulfato  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  proporcionara los mejores resultados de oxidación, sin embargo, no fue el caso. Esto puede atribuirse a que, un exceso de agente oxidante dentro del sistema puede provocar efectos negativos en el proceso de oxidación como la competición con el contaminante en el proceso de adsorción.

Fotocatalizador	Concentración de persulfato			
	0	$1 \times 10^{-4} \text{M}$	$5 \times 10^{-4} \text{M}$	$1 \times 10^{-3} \text{M}$
$\text{TiO}_2\text{-N}$	23.572	71.965	75.625	63.787
	31.777	67.569	72.970	67.490
$\text{TiO}_2\text{-P}$	66.504	63.059	83.180	76.276
	63.943	70.308	82.154	77.155
P-25	62.605	75.023	81.095	76.256
	58.001	79.728	82.780	75.978

**Tabla 16.** Datos de porcentaje de remoción de TCS o rendimiento de reacción para cada catalizador en presencia de persulfato a diferentes concentraciones transcurridos 75min de reacción.

### 3.3.3. Cinética de reacción

Para muchos autores la tasa de degradación fotocatalítica con  $\text{TiO}_2$  sigue el esquema cinético Langmuir-Hinshelwood, según el cual, la velocidad de reacción ( $r$ ) es directamente proporcional a la fracción de superficie cubierta por el sustrato ( $\theta_x$ ) (Malato, *et al.*, 2009).

$$r = - \frac{dC}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r KC}{1 + KC} \quad (44)$$

Donde  $k_r$  es la constante de velocidad de reacción,  $C$  es la concentración contaminante,  $K$  es la constante de absorción de Langmuir del contaminante.

Partiendo de esta teoría y mediante los resultados obtenidos, se considera que el mecanismo de oxidación fotocatalítica del triclosán sigue el modelo Langmuir-Hinshelwood. Bajo este modelo se contempla también la concentración inicial del contaminante. En este sentido para soluciones fotocatalíticas diluidas ( $C \leq 10^{-3} \text{M}$ ), la constante de absorción  $K \leq 1$ .

Por tanto, la constante de velocidad de reacción  $k_r$  y la constante de  $K$  absorción se agrupan para obtener la constante de reacción aparente.

$$r = - \frac{dC}{dt} = \frac{k_r KC}{1 + KC} \approx k_r KC \approx k_{app} C \quad (45)$$

La reacción coincide con el pseudo primer orden, puesto que, dentro del sistema catalítico de los dos compuestos, triclosán sufre la reacción de oxidación mientras que  $\text{TiO}_2$  actúa como un catalizador cuya concentración permanece más o menos inalterada.

La ecuación de velocidad de pseudo primer orden, se obtiene al integrar la ecuación de velocidad de reacción empleando la constante de reacción aparente:

$$- \frac{dC}{dt} = k_{app} C \quad (45)$$

$$- \int_C^{C_0} \frac{dC}{C} = k_{app} \int_t^{t_0} dt \quad (46)$$

$$- \ln \left[ \frac{C}{C_0} \right] = k_{app} t \quad (47)$$

La forma de la ecuación se ajusta a la estructura de la ecuación de la recta para orden uno. En este caso se considera el negativo de logaritmo natural de la razón de concentración como la variable dependiente (Y) y la variable independiente (X) al tiempo de reacción.

Sin embargo, como ya se había dicho, dentro del sistema fotocatalítico tiene un mayor impacto la cantidad de radiación recibida, ya que está directamente relacionada con la cantidad de fotones que inicien el proceso de oxidación fotocatalítica que son la pauta para la generación del par electrón ( $e^-$ ) /hueco ( $h^+$ ). Malato *et al.*, (2009) expone que para las reacciones fotocatalíticas la velocidad de reacción es proporcional al flujo radiante.

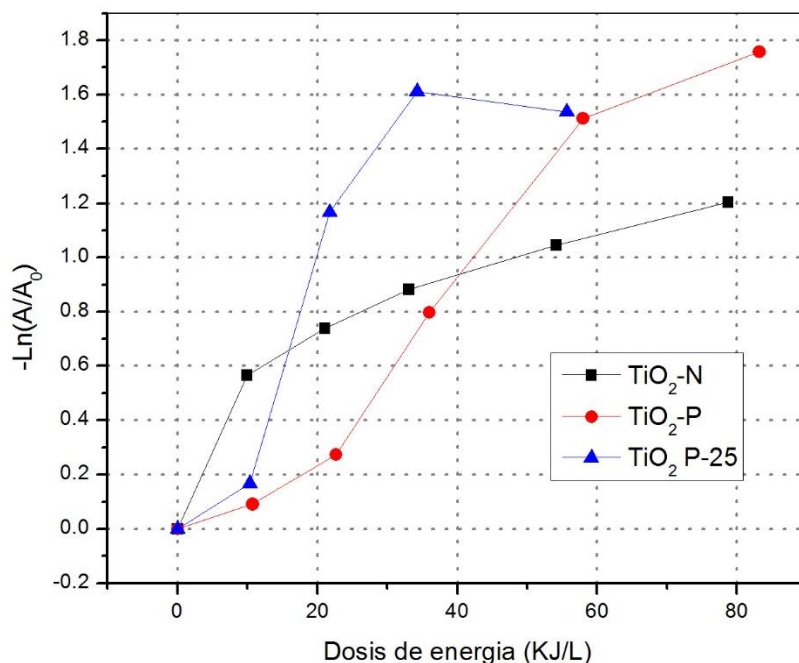
Por esta razón, resulta importante considerar la radiación (flujo fotónico absorbido por el fotocatalizador) como una variable independiente. En los estudios fotocatalíticos suele construirse los gráficos de concentración en función del tiempo, pasando por alto las diferencias en la radiación incidente durante el experimento (Malato, *et al.*, 2009). A partir de esto, dentro de la ecuación de velocidad de reacción se incluye el efecto de irradiancia solar, para lo cual se expresa la conversión con respecto a la energía UV recibida. El procedimiento para llegar a la ecuación que expresa la cinética de reacción con el mismo esquema cinético de L-H considerando la energía recibida se explica en el capítulo 1 sección 1.2.2 correspondiente a los parámetros que influyen en el proceso subtema análisis cinético basado en la energía.

$$-\ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right) = k_{E\ app} \cdot (E_{acc} - E_{acc\ 0}) \quad (20)$$

La ecuación 20 es una expresión linealizable que también permite determinar  $k_E$  (o bien,  $k_{E\ app} = k_e K$ ) y  $K$  para un sistema experimental (las constantes cinéticas están basadas en la dosis de energía UVA,  $E_{acc}$ , expresada en Joules o Einsteins).

El cálculo de las constantes se realizó considerando el efecto de radiación en el sistema mediante lecturas de irradiancia, obteniendo por el método gráfico integral el aumento constante de irradiancia respecto al tiempo. El gráfico de la Figura 39 muestra el  $-\ln(A/A_0)$  en función de energía (KJ/L) de la primera prueba a una concentración de persulfato de  $5 \times 10^{-4} M$  para los diferentes fotocatalizadores.





**Figura 39.** Cinética de reacción de los tres fotocatalizadores a concentración de persulfato de  $5 \times 10^{-4} \text{M}$ .

Con una concentración de persulfato de sodio  $5 \times 10^{-4} \text{M}$ , a un tiempo de 1 hora de transcurrida la reacción, la disminución del contaminante permanece constante (la concentración de triclosán no disminuye más), por lo que se considera hasta este punto para obtener por regresión lineal la ecuación de la recta.

La pendiente de la recta representa la constante de reacción aparente misma que involucra la constante cinética de reacción ( $k$ ) y la constante de adsorción ( $K$ ), las cuales ahora están basadas en la dosis de energía. La ecuación de la recta se menciona en los gráficos de  $-\ln(A/A_0)$  en función de la dosis de energía, los presentados aquí a una concentración de persulfato de  $5 \times 10^{-4} \text{M}$ , y los descritos en el apéndice B. Los datos de la pendiente ( $K_{E' \text{ app}}$ ) y el coeficiente de determinación lineal se mencionan en la tabla 17.

De la ecuación de la recta obtenida, cabe destacar principalmente que ningún caso se ajusta adecuadamente al modelo L-H, ya que los valores del coeficiente de determinación se encuentran lejanos a 1. Esto puede deberse principalmente al efecto de interferencia de los subproductos generados de la oxidación de triclosán que, como ya se mencionaba, absorben luz a longitudes de onda muy cercanos a triclosán. Tomando esto en consideración se realiza la comparación de los datos mediante un Anova de dos factores.

Concentración de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	Catalizadores					
	$\text{TiO}_2\text{-N}$		$\text{TiO}_2\text{-P}$		P-25	
	$K_{E' \text{ app}}$	$R^2$	$K_{E' \text{ app}}$	$R^2$	$K_{E' \text{ app}}$	$R^2$
Sin $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	0.0028	0.6379	0.0117	0.9651	0.0081	0.8347
	0.0044	0.3402	0.0098	0.9446	0.0066	0.7580
$1 \times 10^{-4}\text{M}$	0.0096	0.8383	0.0150	0.9188	0.0304	0.9450
	0.0098	0.7797	0.0172	0.9420	0.0269	0.9748
$5 \times 10^{-4}\text{M}$	0.0131	0.7597	0.0237	0.9501	0.0312	0.7120
	0.0128	0.8364	0.0293	0.9025	0.0342	0.8053
$1 \times 10^{-3}\text{M}$	0.0184	0.9823	0.0183	0.8259	0.0276	0.7080
	0.0075	0.9499	0.0223	0.9551	0.0326	0.8109

**Tabla 17.** Datos de constante de reacción aparente basada en la dosis de energía  $K_{E' \text{ app}}$  y coeficiente de correlación lineal obtenidos de la regresión lineal calculada para los datos del gráfico  $-\ln(A/A_0)$  en función de la dosis de energía.

Así mismo, con el objetivo de obtener más información que confirme el fotocatalizador con mayor eficiencia de degradación, con los valores de la recta se obtiene el porcentaje de eliminación de triclosán a una dosis de energía fija, tomando un punto cercano al área central de la pendiente. Por tanto, se consideró como dosis de energía fija 30KJ/L y los resultados de porcentaje de eliminación de triclosán calculados se mencionan en la Tabla 18.

Concentración de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	Fotocatalizadores		
	$\text{TiO}_2\text{-N}$	$\text{TiO}_2\text{-P}$	P-25
Sin persulfato	7.9465	29.5805	21.5493
	12.3133	25.5617	18.0122
$1 \times 10^{-4}\text{M}$	25.0913	36.1415	59.8641
	25.4276	40.3097	55.3404
$5 \times 10^{-4}\text{M}$	32.3958	50.9142	60.7924
	31.9277	58.4678	64.1885
$1 \times 10^{-3}\text{M}$	36.8243	36.6345	49.8299
	17.1592	42.7504	55.7029

**Tabla 18.** Obtención del porcentaje de eliminación de triclosán por ecuación de la recta a una dosis de energía de 30KJ/L.

### 3.3.4. Análisis de Variancia (ANOVA de dos factores)

Los modelos factoriales de análisis de varianza sirven para evaluar el efecto individual y conjunto de dos o más factores (variables independientes categóricas) sobre una variable dependiente cuantitativa. Es decir, planteado bajo este estudio el ANOVA factorial permitirá estudiar si el porcentaje o eficiencia de oxidación de triclosán (Variable dependiente) es diferente para  $\text{TiO}_2\text{-N}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-P}$  o P-25 (factor 1), y al mismo tiempo si difiere por la presencia del agente oxidante a diferentes concentraciones (factor 2). Pero, además se podrá determinar la interacción entre los factores fotocatalizador y concentración de oxidante.

En este sentido, en un modelo de dos factores, los efectos de interés son tres: los dos efectos principales (uno por cada factor) y el efecto de la interacción entre ambos factores. Mediante el análisis de varianza factorial se tiene una hipótesis nula ( $H_0$ ) por cada factor y por cada posible combinación de factores. La hipótesis nula de cada factor afirma que las medias de las poblaciones definidas por los niveles del factor son iguales. Así mismo se establece una hipótesis alternativa ( $H_1$ ) que acepta cuando la hipótesis nula

se rechaza. La hipótesis alternativa afirma que las medias poblaciones de los niveles de cada factor son diferentes, el planteamiento de las hipótesis estaría representado por:

a) Factor "a" concentración de persulfato

$$H_{0a} = \mu_{a1} = \mu_{a2} = \mu_{a3} = \mu_{a4}$$

$$H_{1a} = \mu_{a1} \neq \mu_{a2} \neq \mu_{a3} \neq \mu_{a4}$$

b) Factor "b" fotocatalizador  $\text{TiO}_2$

$$H_{0b} = \mu_{b1} = \mu_{b2} = \mu_{b3}$$

$$H_{1b} = \mu_{b1} \neq \mu_{b2} \neq \mu_{b3}$$

c) Combinación de factores

$$H_{0ab} = \mu_{a1b1} = \mu_{a1b2} = \mu_{a1b3} \dots \mu_{axby}$$

$$H_{1ab} = \mu_{a1b1} \neq \mu_{a1b2} \neq \mu_{a1b3} \dots \mu_{axby}$$

Para contrastar estas hipótesis, el ANOVA factorial se sirve de estadísticos F. Así pues para cada efecto existe una hipótesis y para cada hipótesis un estadístico F que permite contrastarla. Al igual que en el ANOVA de un factor, el nivel crítico asociado a cada estadístico F es quien nos permite decidir si podemos mantener o debemos rechazar una hipótesis.

El ANOVA de dos factores se calculó mediante el programa Origin Pro 8, y los datos generales obtenidos para para  $K_{E'_{app}}$  y para la eficiencia de oxidación de triclosán se muestran en las Tablas 19 y 20. Para ambos casos se considera factor A, las diferentes concentraciones de persulfato y el actor B los tres fotocatalizadores en estudio.

ANOVA respecto a $K_{E' app}$						
	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	$F_{cal}$	$F_{tab}$ $\alpha=0.05$	Valor P
<b>[Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>] Factor A</b>	3	$9.704 \times 10^{-4}$	$3.234 \times 10^{-4}$	34.3795	3.49	$3.58 \times 10^{-6}$
<b>Fotocatalizador Factor B</b>	2	$8.952 \times 10^{-4}$	$4.476 \times 10^{-4}$	47.5752	3.89	$1.97 \times 10^{-6}$
<b>Interacción</b>	6	$2.318 \times 10^{-4}$	$3.863 \times 10^{-5}$	4.1064	3	0.01794
<b>Modelo</b>	11	$2.1 \times 10^{-3}$	$1.906 \times 10^{-4}$	20.2661		$4.58 \times 10^{-6}$
<b>Error</b>	12	$1.129 \times 10^{-4}$	$9.408 \times 10^{-6}$	--	--	
<b>Total</b>	23	$2.21 \times 10^{-3}$	--	--	--	

**Tabla 19.** Datos generales obtenidos del ANOVA para  $K_{E' app}$  con los factores A y B.

ANOVA respecto a eficiencia de oxidación de TCS						
	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	$F_{cal}$	$F_{tab}$ $\alpha=0.05$	Valor P
<b>[Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>] Factor A</b>	3	3003.1621	1001.0540	39.1863	3.49	$1.78 \times 10^{-6}$
<b>Fotocatalizador Factor B</b>	2	2497.4847	1248.7423	48.8821	3.89	$1.71 \times 10^{-6}$
<b>Interacción</b>	6	524.1507	87.3584	3.4196	3	0.0332
<b>Modelo</b>	11	6024.7976	547.7088	21.4401		$3.36 \times 10^{-6}$
<b>Error</b>	12	306.5518	25.5459	--	--	
<b>Total</b>	23	6331.3494	--	--	--	

**Tabla 20.** Datos generales obtenidos del ANOVA para la eficiencia de oxidación de TCS con los factores A y B.

Con los resultados proporcionados por el ANOVA, se realiza una comparación del valor  $F_{cal}$  contra el valor  $F_{tab}$  obtenidos de tablas de distribución Fisher con un nivel de significancia ( $\alpha$ ) de 0.05 tomando en consideración los grados de libertad de cada factor y del error. Al ser el valor  $F_{cal}$  mayor que  $F_{tab}$  se rechaza la hipótesis nula y se concluye con

un nivel de confianza del 95% que existe diferencia estadísticamente significativa entre los tratamientos a diferentes concentraciones de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  y entre los tratamientos con distinto fotocatalizador. Es decir, el porcentaje de oxidación de TCS y la constante de adsorción aparente son diferentes a cada concentración de persulfato y por cada tipo de fotocatalizador. Por lo tanto, se rechaza la hipótesis nula y se acepta la hipótesis alternativa.

El paquete estadístico calcula también el valor P, que representa el nivel de significancia observada y se compara contra  $\alpha=0.05$ . Si  $P \leq \alpha$  se rechaza  $H_0$ , si  $P > \alpha$  se acepta  $H_0$ . Por lo tanto, con base en los datos de P en la Tabla 20, existe diferencia significativa en los valores de ambos factores.

A partir de las conclusiones del ANOVA, se realiza un test a post hoc para contrastar las medias de cada división de los factores “a” y “b”. Inicialmente se obtienen las medias para cada factor respecto a la  $K_{E'_{app}}$  y la eficiencia de reacción (Tabla 21 y 22). A partir de las medias se obtienen los resultados de test elegido.

[ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ]	Media respecto a $K_{E'_{app}}$			Media respecto a la eficiencia		
	Media	SD	SEM (error estándar de la media)	Media	SD	SEM (error estándar de la media)
0	0.00723	0.00333	0.00136	19.161	8.114	3.313
$1 \times 10^{-4} \text{M}$	0.01815	0.00872	0.00356	40.362	14.688	5.996
$5 \times 10^{-4} \text{M}$	0.02405	0.00926	0.00378	49.781	14.329	5.850
$1 \times 10^{-3} \text{M}$	0.02112	0.00867	0.00354	39.817	13.369	5.458

**Tabla 21.** Medias de los datos, obtenidas a diferentes concentraciones de persulfato respecto a la constante de reacción aparente y a la eficiencia de reacción.

Fotocatalizador	Media respecto a $K_E'_{app}$			Media respecto a la eficiencia		
	Media	SD	SEM (error estándar de la media)	Media	SD	SEM (error estándar de la media)
TiO <sub>2</sub> -N	0.0098	0.00503	0.00178	23.6357	10.2891	3.6377
TiO <sub>2</sub> -P	0.01841	0.00648	0.00229	40.0450	10.7642	3.8057
P-25	0.0247	0.01098	0.00388	48.1599	18.0544	6.3832

**Tabla 22.** Medias de los datos, obtenidas para los diferentes fotocatalizadores respecto a la constante de reacción aparente y a la eficiencia de reacción.

El test elegido para contraste de medias es el de Fisher, también conocido como la prueba de la diferencia mínima significativa consiste en una prueba de hipótesis por pareja de medias basada en la distribución t. Este método puede ser aplicado cuando en el test F del análisis de varianza se rechaza la hipótesis nula.

La primera columna de las Tablas 23 y 24 proporciona la información del par de medias por concentración de persulfato o por el tipo de catalizador que se está comparando. Se obtuvo el cálculo de diferentes parámetros con los cuales es posible determinar si la pareja de medias es estadísticamente diferente. El test de la diferencia mínima significativa usa la t student para la diferencia entre dos medias, cuyo estadístico de contraste es (Delgado, 2001) :

$$t = \frac{X_1 - X_2}{\sqrt{\frac{2 CM_{error}}{n}}} \quad (48)$$

Al considerar que se sigue una distribución t student con N-t grados de libertad se podrá concluir que la pareja de medias es estadísticamente diferente si:

$$|\bar{y}_i - \bar{y}_j| > DMS$$

Donde DMS (diferencia mínima significativa) viene dada por

$$DMS = t_{\frac{\alpha}{2}, N-t} \sqrt{\frac{2CM_{error}}{n}} \quad (49)$$

DMS= Diferencia mínima significativa

t= número de niveles del factor

n= tamaño de muestra

CM<sub>error</sub>= media de cuadrados del error

$\bar{y}_i, \bar{y}_j$ = medias muestrales de los niveles

$t_{\frac{\alpha}{2}, N-t}$ = distribución t student con N-t grados de libertad y a un nivel de significancia  $\frac{\alpha}{2}$

Se establecen además los niveles de confianza inferior (NCI) y superior (NCS), determinados a partir de (Alvarado, 2014):

$$|\bar{y}_i - \bar{y}_j| \pm DMS$$

$$NCI = (\bar{y}_i - \bar{y}_j) - t_{\frac{\alpha}{2}, N-t} \sqrt{\frac{CM_{error}}{n}} ; \quad NCS = (\bar{y}_i - \bar{y}_j) + t_{\frac{\alpha}{2}, N-t} \sqrt{\frac{CM_{error}}{n}} \quad (50)$$

Por lo anterior, y con base en los resultados de la Tabla 23, el test obtenido respecto a la constante de reacción aparente indica que existe diferencia significativa entre las pruebas realizadas sin persulfato de sodio respecto a las pruebas con persulfato de sodio. Por lo tanto, la presencia del agente oxidante en el sistema de reacción tiene un efecto sobre la velocidad de reacción.

Comparación de [Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ]		Dif. de medias	SEM	Dist. t	Sig	NCI	NCS
1x10 <sup>-4</sup> M	0	0.01092	0.00177	6.164	1	0.00706	0.01478
5x10 <sup>-4</sup> M	0	0.01682	0.00177	9.495	1	0.01296	0.02068
5x10 <sup>-4</sup> M	1x10 <sup>-4</sup> M	0.0059	0.00177	3.331	1	0.00204	0.00976
1x10 <sup>-3</sup> M	0	0.01388	0.00177	7.839	1	0.01002	0.01774
1x10 <sup>-3</sup> M	1x10 <sup>-4</sup> M	0.00297	0.00177	1.675	0	-8.9x10 <sup>-4</sup>	0.00683
1x10 <sup>-3</sup> M	5x10 <sup>-4</sup> M	-0.00293	0.00177	-1.656	0	-0.0067	9.2x10 <sup>-4</sup>

**Tabla 23.** Test de Fisher DMS para el factor A: concentración de persulfato respecto a la K<sub>E</sub>'<sub>app</sub> de reacción.



Comparación fotocatalizador	Dif. de medias	SEM	Dist. t	Sig	NCI	NCS
TiO <sub>2</sub> -P - TiO <sub>2</sub> -N	0.00861	0.00153	5.6155	1	0.00527	0.01195
P-25 - TiO <sub>2</sub> -N	0.01490	0.00153	9.7151	1	0.01156	0.01824
P-25 - TiO <sub>2</sub> -P	0.00629	0.00153	4.0996	1	0.00295	0.00963

**Tabla 24.** Test de Fisher DMS para el factor B: tipo de catalizador respecto a la  $K_{E'_{app}}$  de reacción.

Así mismo, se tiene una diferencia significativa entre la concentración  $5 \times 10^{-4} \text{M}$  y  $1 \times 10^{-4} \text{M}$ . Sin embargo, la prueba entre las concentraciones  $5 \times 10^{-4} \text{M}$  y  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  indica que no existe diferencia, además de que la diferencia entre medias es negativa lo que implica que la media la  $K_{E'_{app}}$  a una concentración de persulfato de sodio  $5 \times 10^{-4} \text{M}$  es mayor que la media a  $1 \times 10^{-3} \text{M}$ , como lo muestra la Tabla 21.

En consecuencia, la concentración del oxidante indicada para la oxidación de triclosan en agua  $5 \times 10^{-4} \text{M}$ . Esto es debido a que es la concentración del oxidante con la que se obtuvo la mayor  $K_{E'_{app}}$ . Aunque el incremento en la concentración de persulfato de sodio implicaría una mayor  $K_{E'_{app}}$ , con  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  del oxidante se tiene valores menores y esto puede ser debido a que, bajo esta concentración, dentro del sistema están compitiendo el oxidante con el contaminante por el proceso de absorción sobre el fotocatalizador.

En cuanto al tipo de catalizador, de acuerdo con la Tabla 22, las medias de  $K_{E'_{app}}$  de los tres fotocatalizadores son estadísticamente diferentes con un nivel de confianza del 95%. Sin embargo, la diferencia de medias entre el fotocatalizador TiO<sub>2</sub>-P25 y TiO<sub>2</sub>-N es la mayor, y de acuerdo con los resultados de medias Tabla 21, la  $K_{E'_{app}}$  con mayor valor es del fotocatalizador TiO<sub>2</sub>-P25.

Comparación de [Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ]		Diferencia de medias	SEM	Dist. t	Sig	NCI	NCS
1x10 <sup>-4</sup> M	0	21.2019	2.9181	7.2656	1	14.843	27.559
5x10 <sup>-4</sup> M	0	30.6205	2.9181	10.4933	1	24.262	36.978
5x10 <sup>-4</sup> M	1x10 <sup>-4</sup> M	9.4186	2.9181	3.2277	1	3.060	15.776
1x10 <sup>-3</sup> M	0	20.6563	2.9181	7.0787	1	14.298	27.014
1x10 <sup>-3</sup> M	1x10 <sup>-4</sup> M	-0.5456	2.9181	-0.1870	0	-6.903	5.812
1x10 <sup>-3</sup> M	5x10 <sup>-4</sup> M	-9.9642	2.9181	-3.4146	1	-16.322	-3.606

**Tabla 25.** Test de Fisher DMS para el factor A: concentración de persulfato, respecto a la eficiencia de reacción.

Comparación fotocatalizador	Dif. de medias	SEM	Dist. t	Sig	NCI	NCS
TiO <sub>2</sub> -P vs TiO <sub>2</sub> -N	16.4093	2.5272	6.4932	1	9.3852	23.4335
P-25 vs TiO <sub>2</sub> -N	24.5243	2.5272	9.7043	1	17.5001	31.5484
P-25 vs TiO <sub>2</sub> -P	8.1149	2.5272	3.2111	1	1.0908	15.1391

**Tabla 26.** Test de Fisher DMS para el factor B: tipo de catalizador, respecto a la eficiencia de reacción.

De manera similar el test de Fisher respecto a la eficiencia de reacción indica que no existe diferencia significativa entre las pruebas realizadas sin persulfato con las que contienen persulfato de sodio. La diferencia de medias más grande se da a una concentración entre la prueba sin persulfato y la prueba a una concentración de 5x10<sup>-4</sup>M. A diferencia de los resultados obtenidos con la K<sub>E'</sub><sub>app</sub>, la prueba respecto a la eficiencia de reacción indica que la diferencia entre medias a una concentración de persulfato entre 1x10<sup>-3</sup>M y 5x10<sup>-4</sup>M es significativa. Pero la diferencia no es significativa entre las concentraciones de 1x10<sup>-3</sup>M y 1x10<sup>-4</sup>M.

Finalmente con base a todos los resultados, se puede afirmar que la presencia de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (factor A) en el sistema genera un incremento a los valores de K<sub>E'</sub><sub>app</sub>. El incremento en la constante indica el incremento en la velocidad de oxidación

fotocatalítica. Por tanto, el aumento de la concentración de persulfato de sodio al inicio de la reacción favorece el incremento de la velocidad de reacción.

Respecto a la eficiencia de reacción, la eliminación de triclosán se ve favorecida tras el incremento de concentración del oxidante. No obstante, el incremento de  $K_{E'_{app}}$ , así como de la eficiencia, se mantienen hasta una concentración de  $5 \times 10^{-4} M$ , pues a una concentración de  $1 \times 10^{-3} M$  de  $Na_2S_2O_8$  se tiene una disminución en los valores. De esta manera, se determina que la  $K_{E'_{app}}$  y la eficiencia de reacción es mayor a una concentración  $5 \times 10^{-4} M$  de  $Na_2S_2O_8$ .

Al realizar el mismo análisis respecto al factor B: tipo de fotocatalizador, el valor más alto de  $K_{E'_{app}}$  y de eficiencia de reacción, se obtiene con P-25, seguido de  $TiO_2$ -P, quedando en último lugar  $TiO_2$ -N. De tal manera que el orden de los fotocatalizadores con  $K_{E'_{app}}$  de mayor a menor valor es:  $P-25 > TiO_2$ -P >  $TiO_2$ -N.

### 3.3.5. Relación de las propiedades fisicoquímicas del fotocatalizador con la eficiencia de degradación

Ahora bien, mediante los resultados de las pruebas de oxidación de triclosán con  $TiO_2$  en ausencia de persulfato de sodio, se obtiene un mejor porcentaje de remoción para P-25, el cual tiene cerca del 80% fase anatasa y 20% fase rutilo, un tamaño de partícula entre 20 y 40nm (Evonik, 1990; Fernández, 2003), y tamaño de cristal de 8.13nm (Mohamed y Rajeev, 2016). El segundo mejor catalizador es  $TiO_2$ -P cuya fase predominante es la anatasa, posee un tamaño de partícula promedio de 121.43 nm y un tamaño de cristal de 1.828nm. Finalmente, el fotocatalizador con menor eficiencia de degradación es  $TiO_2$ -N cuyo tamaño de partícula en promedio es 18.36 nm, con un tamaño de cristal de 0.6209 nm.

De esta manera, las propiedades que proporcionan una mejor eficiencia fotocatalítica en la degradación de triclosán en presencia y ausencia de persulfato de sodio es la propiedad de diferentes fases cristalinas, propias del fotocatalizador P-25. El tamaño de partícula estimado en la literatura es menor respecto al fotocatalizador  $TiO_2$ -P y unas unidades mayor que  $TiO_2$ -P. De los tres fotocatalizadores posee el tamaño de cristal mayor.

En numerosos trabajos de investigación afirman que la disminución del tamaño de partícula de los semiconductores conduce a una mayor actividad fotocatalítica y una mejor selectividad en la descomposición de contaminantes que las partículas a granel. Pero, otros informes muestran que no hay un aumento continuo en el rendimiento fotocatalítico al disminuir el tamaño de partícula.

De acuerdo a Minghua Li *et al.* (2009) la disminución del tamaño de partícula conduce al aumento en el área de superficie específica resultando beneficioso a la actividad fotocatalítica. Un tamaño de cristal más pequeño, aumenta el número de sitios superficiales activos, y también lo hace la velocidad de transferencia del portador de carga superficial en la reacción fotocatalítica (Carrera y Castillo, 2012).

Se menciona que existe un tamaño óptimo, alrededor de 7-10 nm para  $\text{TiO}_2$ , por debajo del cual predomina un efecto perjudicial del tamaño. Este efecto se ha atribuido a un aumento de la velocidad de recombinación electrón/hueco ( $e^- / h^+$ ) superficial en las partículas muy pequeñas que contrarresta el beneficio de mayor área de superficie.

De esta manera, se esperaría una mejor eficiencia de degradación con el fotocatalizador  $\text{TiO}_2\text{-N}$  en comparación de  $\text{TiO}_2\text{-P}$ . En este sentido, Carbajo (2013) explica que la razón para que existan discrepancias entre diferentes autores ante esta afirmación, es que habitualmente se relaciona las propiedades físico-químicas del  $\text{TiO}_2$  con la degradación de un único sustrato o contaminante sin tener en cuenta que la actividad es específica para cada compuesto.

En este contexto, el trabajo de Ryu *et al.* (2008) analizó de una manera sistemática la actividad fotocatalítica de 8 materiales comerciales de  $\text{TiO}_2$  empleando 19 sustratos distintos, y concluye que la fotoactividad de cada catalizador es función de la estructura y naturaleza química del contaminante estudiado, y que posee por tanto un carácter multidimensional, es decir, la actividad está relacionada con varias propiedades del catalizador que son específicas para cada familia de contaminantes.

Por su parte Carrera y Castillo (2012) presentan el estudio realizado a nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en la fotodescomposición de acetaldehído en términos del tamaño del cristal y la presencia de una mezcla de fases anatasa y brookita. Con base a sus resultados un tamaño de cristal más bajo favorece la tasa de fotooxidación de acetaldehído, así como el incremento en la composición de la fase brookita.

### 3.4. PROCESO DE OXIDACIÓN DE TRICLOSAN POR FOTOCATÁLISIS

El triclosán es un agente antimicrobiano utilizado a gran escala en la composición de productos para el cuidado personal. Por ello, es considerado un contaminante emergente, pues la principal fuente de contaminación por TCS en el medio ambiente es a través de las descargas de efluentes y lodos de las plantas de tratamiento de aguas residuales (EDAR). La remoción de TCS mediante procesos convencionales presenta bajas eficiencias. Pero actualmente, los procesos de oxidación avanzada (AOP) constituyen una mejor alternativa para la degradación de TCS.

Entre los AOP, los procesos de fotocatalisis UV /  $\text{TiO}_2$  y foto-Fenton se han aplicado frecuentemente para la degradación de TCS debido a que son métodos efectivos para la generación in situ de radicales hidroxilo altamente oxidantes ( $\text{HO}^\cdot$ ). La fotooxidación de triclosán en diversos tipos de  $\text{TiO}_2$  fue estudiada por Rafqah *et al.* (2006) Se encontró que Degussa P25 era un catalizador más eficiente en comparación con Millenium PC 50 y PC 500 porque el primero era una mezcla de anatasa / rutilo (80/20) y los otros dos solo presentaban fase anatasa.

Constantin *et al.* (2017) confirma tres vías de degradación de TCS con  $\text{TiO}_2$ , asistida bajo las condiciones  $\text{pH}=6.5$  y dosis de fotocatalizador  $\text{TiO}_2=200\text{mg/L}$ . Las tres vías de degradación son: 1) la adición del radical hidroxilo en el anillo aromático no fenólico de TCS, 2) extracción de protones por radicales hidroxilo y 3) interacción directa de TCS con electrones fotogenerados. Se encontró que la principal ruta de degradación es la generada por el radical hidroxilo del anillo aromático no fenólico del TCS. En el estudio se comprueba que esta vía es favorecida sobre el ataque a la fracción fenólica, por la ausencia de los intermedios de reacción TCS hidroquinona y TCS quinona e identificación de 4-clorocatecol, específico para el ataque a una fracción no fenólica. El 2,4-diclorofenol tóxico se identificó como el intermedio de degradación principal, que se degradó aún más a diclorobenceno dioles, seguido de su oxidación a ácidos carboxílicos y liberación de HCl, a un tiempo de irradiación prolongado.

Por su parte Hyun *et al.* (2009) aborda el mecanismo de reacción para la oxidación de TCS por fotolisis y fotocatalisis. El estudio demuestra que en los primeros 20min de reacción, por oxidación fotolítica de triclosan se genera los intermedios dibenzo-dicloro-p-

dioxina (DCDD), dibenzo-p-dioxina, diclorofenol, fenol y ácido benzoico. Mientras que el método de fotocatalisis con lámparas UV-A /  $\text{TiO}_2$ , no se genera los compuestos de tipo dioxina únicamente los intermedios diclorofenol, fenol y ácido benzoico.

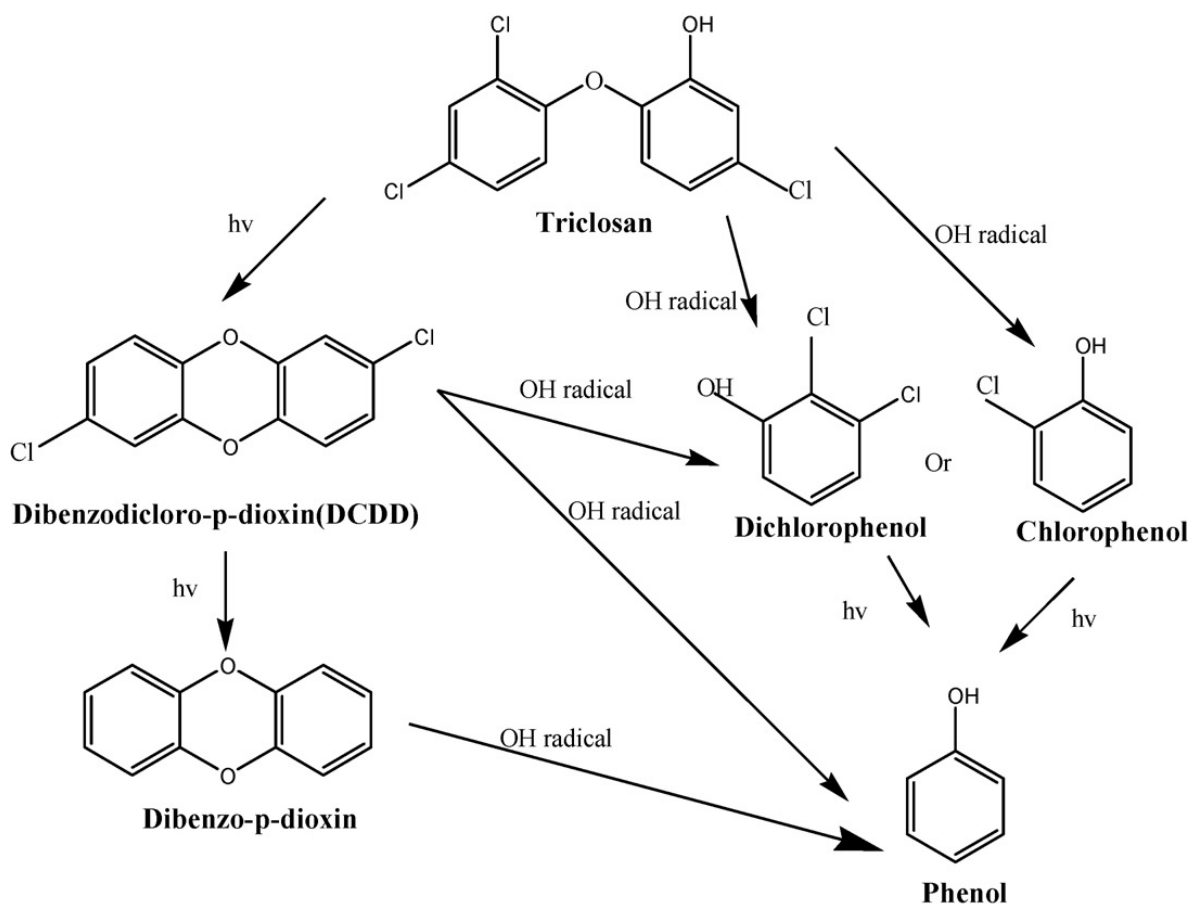


Figura 39. Mecanismo de reacción propuesto por Hyun *et al.* (2009) que representa la reacción de oxidación de triclosan por fotólisis y fotocatalisis con  $\text{TiO}_2$ .

La Fig. 39 presenta el mecanismo propuesto por Hyun *et al.* (2009), el cual muestra la formación de compuestos intermedios de tipo dioxina y fenol de fotólisis y fotocatalisis de triclosan respectivamente. La oxidación del compuesto orgánico por el radical  $\text{OH}^\cdot$  se obtuvo principalmente por abstracción de hidrógeno y transferencia de electrones. Al igual que Constantin *et al.* (2017) coincide en que el ataque del radical  $\text{OH}^\cdot$  se facilita en la posición para de la parte de fenol en el triclosán. La asimetría de la densidad de electrones del fenol por el ataque de radicales  $\text{HO}^\cdot$  puede dividir el triclosán en dos grupos de fenol.

De acuerdo al estudio de Hyun S. *et al* (2009) y Huang *et al.* (20016) el mecanismo que explica la formación de los intermediarios de tipo dioxina en el proceso de fotólisis, es a partir de la ruptura del enlace C-Cl por acción de fotones. Dicho enlace posee menor energía en comparación con los enlaces O-H y C-H. Por su parte, la desaparición de los intermediarios de tipo dioxina durante la fotocatalisis, de acuerdo a Hyun S. *et al* (2009) puede estar estrechamente relacionada con la producción de radical HO°. Con estos radicales es posible atacar los productos intermediarios como DCDD y dibenzo-pioxina, descomponer el enlace de dioxinas, dando como resultado la producción de diclorofenol, clorofenol y fenol.

En la fotólisis el mecanismo que puede explicar la formación de DCDD y dibenzo-p-dioxina es a partir del enlace C-Cl, el cual puede descomponerse por fotones debido a su menor energía de enlace en comparación con los enlaces O-H y C-H. La desaparición de los intermediarios de tipo dioxina durante la fotocatalisis puede estar estrechamente relacionada con la producción de radical HO° por fotocatalisis. Con la generación de radicales HO°, es posible atacar los productos intermediarios como DCDD y dibenzo-pioxina, descomponer el enlace de dioxinas, dando como resultado la producción de diclorofenol, clorofenol y fenol.

## CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

Se realizó la caracterización de los fotocatalizadores  $\text{TiO}_2\text{-N}$  y  $\text{TiO}_2\text{-P}$  mediante las técnicas microscopia electrónica de barrido y difracción de rayos X. Con la técnica de microscopia electrónica de barrido se determinó el tamaño de partícula promedio para  $\text{TiO}_2\text{-N}$  de 18.36nm y para  $\text{TiO}_2\text{-P}$  un tamaño de 121.43nm.

Por el microanálisis EDS se obtuvo la composición química de los dos fotocatalizadores. El porcentaje en peso de los átomos O y Ti, 97.24% para  $\text{TiO}_2\text{-N}$  y 97.53% en peso para  $\text{TiO}_2\text{-P}$ .

Por difracción de rayos x se determinó el tamaño de cristal y la fase cristalina de los fotocatalizadores. El fotocatalizador  $\text{TiO}_2\text{-N}$  posee un tamaño de cristal de 0.6209nm y  $\text{TiO}_2\text{-P}$  un tamaño de 1.828nm, en ambos se determinó únicamente la fase anatasa. Así mismo, de acuerdo con el proveedor y con las diferentes fuentes, se determina que el fotocatalizador P-25 posee un tamaño de partícula entre 20 y 40 nm, un tamaño de cristal de 8.13nm, y fracción cercana al 20% fase rutilo y 80% fase anatasa.

Se logró oxidar eficientemente triclosán mediante fotocatalisis heterogénea solar en medio acuoso y con un reactor solar tipo CPC. Mediante el método de análisis de varianza (ANOVA) con un nivel de confianza de 95%, se determinó que la presencia del agente oxidante persulfato de sodio tiene un efecto en eficiencia de oxidación de triclosán y sobre la  $K_{E' \text{ app}}$ .

Se realizó el análisis de comparación de medias por pares utilizando el test pos-hoc de Fisher, a partir del cual se determinó que la presencia de persulfato de sodio incrementa la constante de velocidad aparente (favorece la velocidad de reacción), por lo tanto incrementa el porcentaje de eliminación de triclosán en menor tiempo. Por este análisis también se comprueba que la concentración de persulfato óptima para la oxidación fotocatalítica de TCS, es  $5 \times 10^{-4}\text{M}$ . Con esta concentración de oxidante, se obtienen mejores resultados en la eficiencia de reacción y los valores más altos de constante de velocidad aparente.

Las pruebas con persulfato de sodio  $1 \times 10^{-3}\text{M}$  arrojan como resultados la disminución en la constante de velocidad y el porcentaje de eliminación de triclosán. Por tanto, se confirma que el exceso de agente oxidante en el sistema puede afectar en la eficiencia de



oxidación, debido a la competencia de este con el contaminante en la superficie de adsorción del fotocatalizador.

La eficiencia de degradación de triclosán y la constante de velocidad aparente del fotocatalizador P-25 es significativamente diferente respecto a los fotocatalizadores  $\text{TiO}_2\text{-N}$  y  $\text{TiO}_2\text{-P}$ . La propiedad fisicoquímica que favoreció al fotocatalizador P-25 en la degradación de triclosán es la proporción fases cristalinas, anatasa y rutilo (80/20). Seguidamente el fotocatalizador  $\text{TiO}_2\text{-P}$  difiere en pocas unidades de porcentaje de eliminación de triclosán respecto a P-25, por sus propiedades: fase anatasa con la característica de tener un tamaño de partícula y de cristal mayor en comparación de  $\text{TiO}_2\text{-N}$ .

Con base a diferentes autores, se hubiese esperado mejores resultados con el fotocatalizador  $\text{TiO}_2\text{-N}$ , sin embargo, el agregado de partículas que forma pudiera repercutir en la eficiencia de degradación. Así mismo, la actividad fotocatalítica suele variar en función del tipo de contaminante, de tal manera que la oxidación fotocatalítica de triclosán con  $\text{TiO}_2\text{-N}$  fase anatasa y tamaño de partícula menor a 25nm no favorece la eficiencia de oxidación.

## **RECOMENDACIONES**

En el presente estudio se analizó la eficiencia de oxidación de TCS por fotocatálisis heterogénea en agua destilada con un pH 7. Sin embargo, la realidad es que las condiciones de un agua residual pueden variar en concentración de contaminantes y pH. Por lo que la eficiencia de oxidación de TCS puede modificarse debido a las condiciones y la presencia de diferentes contaminantes de un agua residual. Algunos estudios ya han puesto a prueba la fotocatálisis heterogénea en la oxidación de contaminantes presentes en agua residual de una industria de productos químicos (Restrepo *et al.*, 2008), desechos líquidos de laboratorio (Mera, 2011) y el efluente de una PTAR (Maldonado *et al.*, 2015).

Por ello, se considera importante considerar la aplicación de los fotocatalizadores y el agente oxidante estudiados, en agua residual para confirmar la eficiencia de oxidación de los contaminantes y de TCS.

## APÉNDICE

### APENDICE A. Obtención de dosis de energía

Integral de la gráfica de energía en función del tiempo, obtenido por el programa Origin Pro 8. Abajo se muestra un ejemplo para la prueba de  $\text{TiO}_2\text{-P}$  a una concentración de persulfato  $5 \times 10^{-4}\text{M}$ .

Tiempo	Irradiancia	Integral Y1	Dosis de energía	Tiempo	Irradiancia	Integral Y1	Dosis de energía
s	$\text{W/m}^2$	$\text{W/m}^2$	$\text{KJ/m}^2$	s	$\text{W/m}^2$	$\text{W/m}^2$	$\text{KJ/m}^2$
0	16.8	0	0	4200	32.4	102120	102.12
600	19.0	10740	10.74	4500	34.7	112185	112.18
900	19.8	16560	16.56	4800	35.3	122685	122.68
1200	21.1	22695	22.69	5100	35.8	133350	133.35
1500	22.4	29220	29.22	5400	36.5	144195	144.19
1800	22.9	36015	36.01	5700	37.6	155310	155.31
2100	24.1	43065	43.06	6000	39.0	166800	166.80
2400	24.9	50415	50.41	6300	38.7	178455	178.45
2700	25.5	57975	57.97	6600	41.0	190410	190.41
3000	27.2	65880	65.88	6900	41.6	202800	202.80
3300	28.9	74295	74.29	7200	42.0	215340	215.34
3600	30.5	83205	83.20	7500	42.4	228000	228.00
3900	31.6	92520	92.52	7800	44.9	241095	241.09

Tabla 26. Datos de tiempo y energía registrada por el radiómetro en  $\text{W/m}^2$  para la determinación de la integral de dosis de energía.

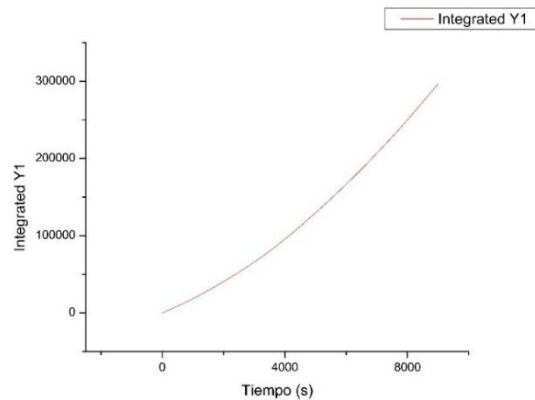


Figura 40. Representación de integral para obtención de dosis de energía en función de tiempo.

Se muestra además un gráfico de los resultados de dosis energía obtenidos mediante la integral, graficados en función del tiempo que transcurrieron las pruebas. Se obtienen tres gráficos, uno por cada catalizador que contiene las pruebas duplicadas a las diferentes concentraciones manejadas de persulfato.

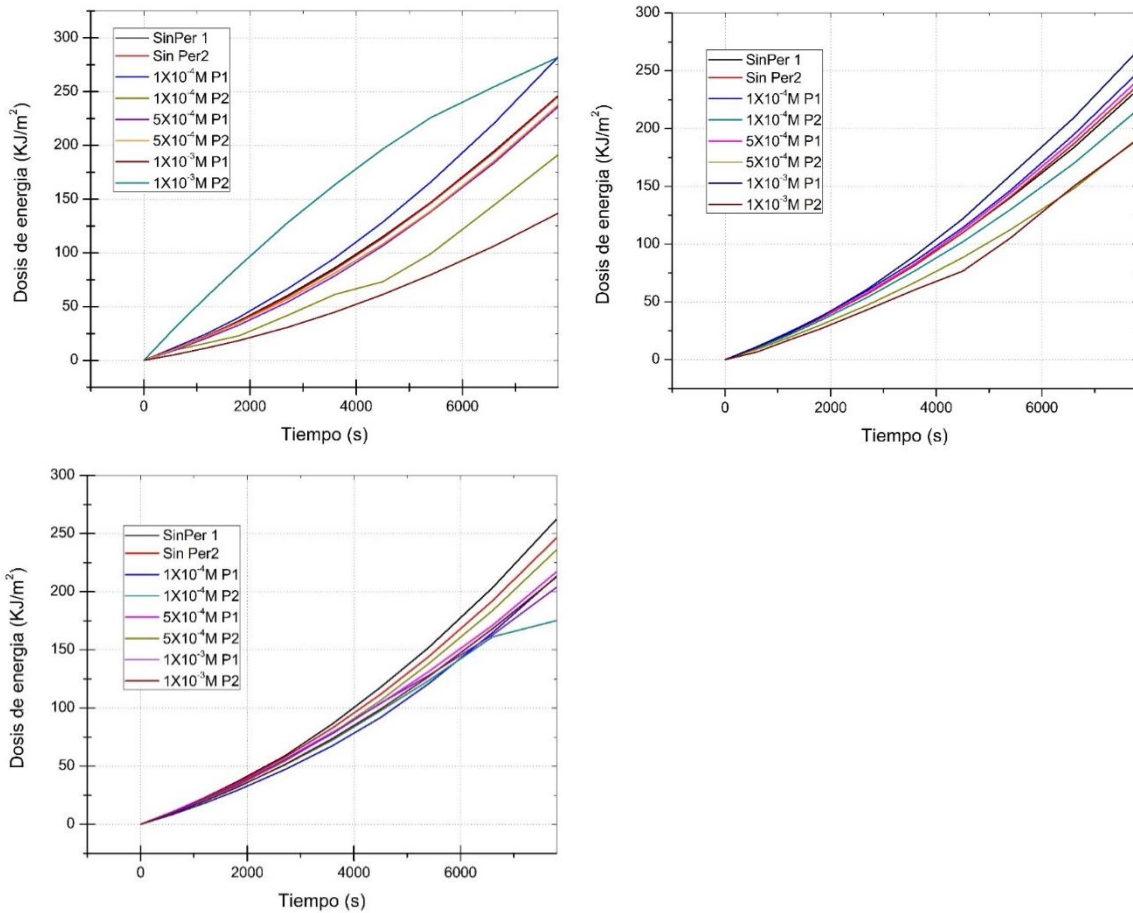
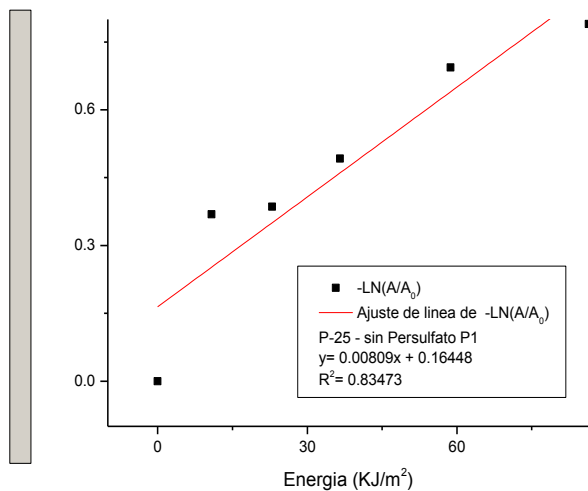
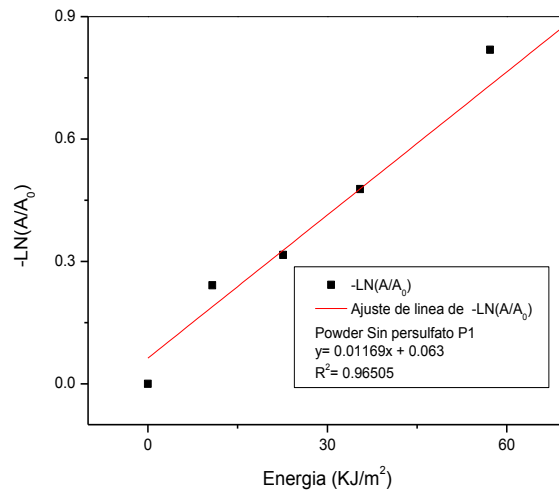
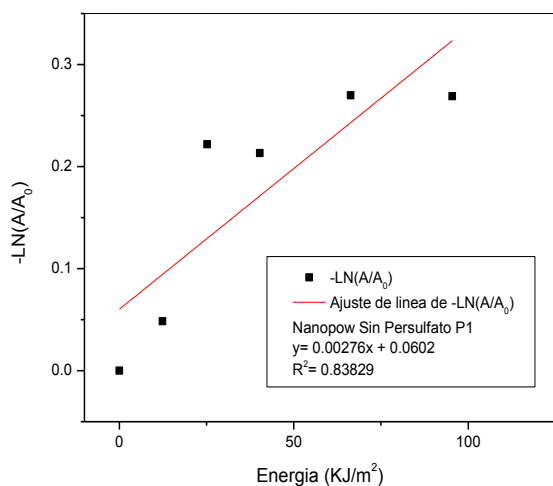


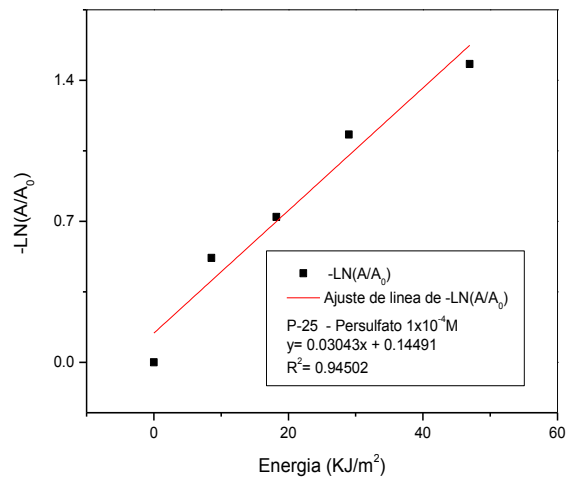
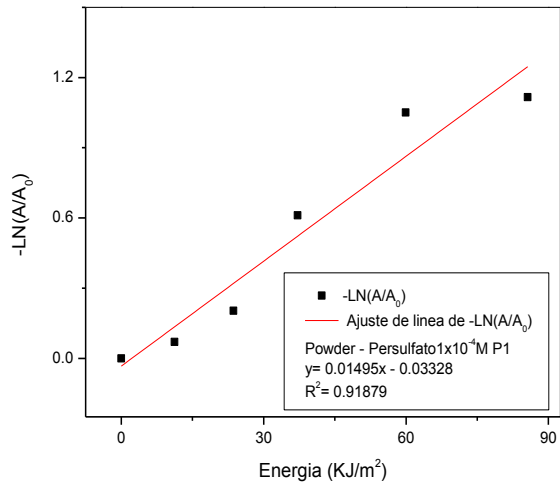
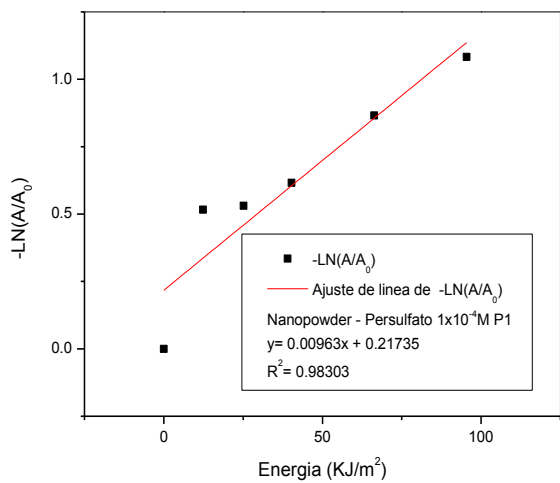
Figura 42. Dosis de energía para las distintas pruebas corridas con el fotocatalizador TiO<sub>2</sub>-P.

APENDICE B. Graficas de  $-\ln(A/A_0)$  en función de la dosis de energía y la ecuación de la recta.

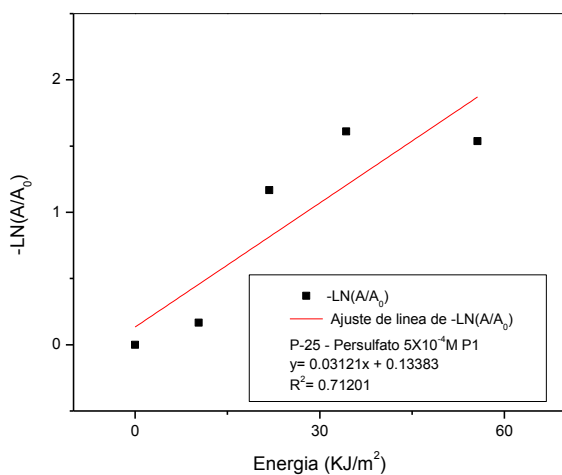
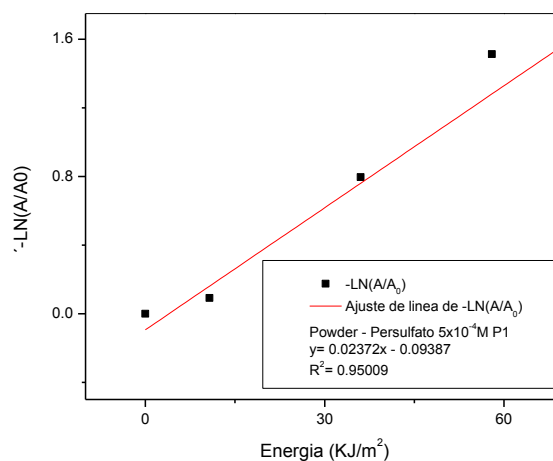
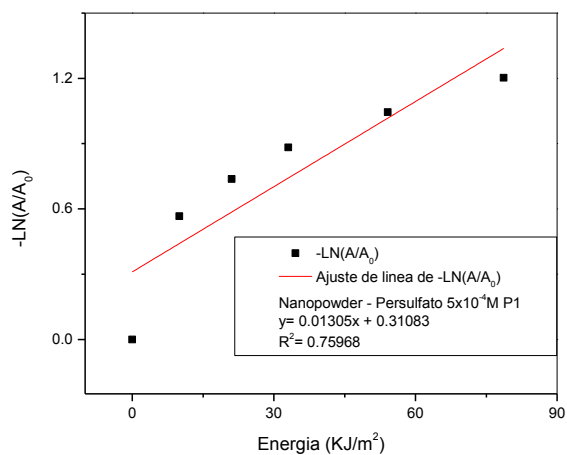
Gráficos de  $-\ln(A/A_0)$  vs Energía para la obtención de la ecuación de la recta, prueba 1 de los tres fotocatalizadores sin persulfato.



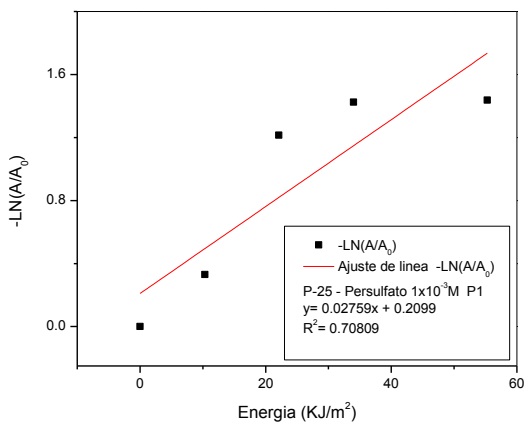
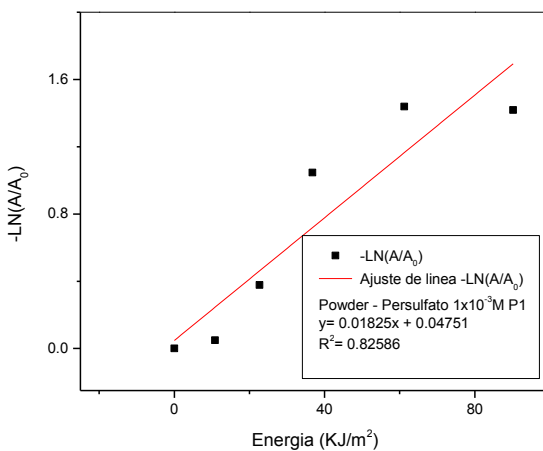
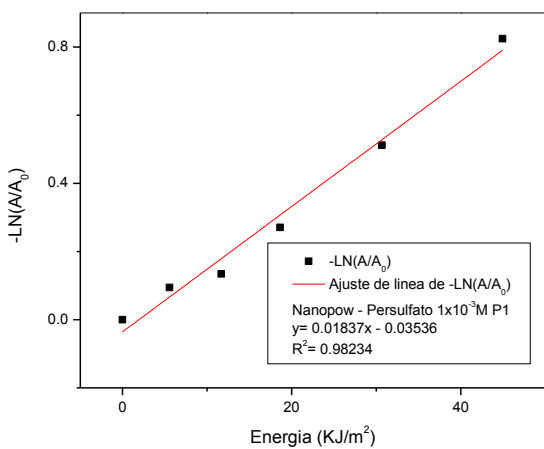
Gráficos de  $-\ln(A/A_0)$  vs Energía para la obtención de la ecuación de la recta, prueba 1 de los tres fotocatalizadores a una concentración de persulfato de  $1 \times 10^{-4} \text{M}$ .



Gráficos de  $-\ln(A/A_0)$  vs Energía para la obtención de la ecuación de la recta, prueba 1 de los tres fotocatalizadores a una concentración de persulfato de  $5 \times 10^{-4} \text{M}$ .



Gráficos de  $-\ln(A/A_0)$  vs Energía para la obtención de la ecuación de la recta, la primera prueba de los tres fotocatalizadores a una concentración de persulfato de  $1 \times 10^{-3} \text{M}$ .



Datos de ecuación de la recta para las dos pruebas duplicadas

Conc. persulfato	TiO <sub>2</sub> -N	TiO <sub>2</sub> -P	P-25
Sin Persulfato	y= 0.00276x + 0.0602 R <sup>2</sup> = 0.83829	y= 0.01169x + 0.063 R <sup>2</sup> = 0.96505	y= 0.00809x + 0.16448 R <sup>2</sup> = 0.83473
	y= 0.00438x + 0.1758 R <sup>2</sup> = 0.77969	y= 0.0984x + 0.07342 R <sup>2</sup> = 0.9446	y= 0.00662x + 0.15818 R <sup>2</sup> = 0.75804
1x10 <sup>-4</sup> M	y= 0.00963x + 0.21735 R <sup>2</sup> = 0.98303	y= 0.01495x - 0.03328 R <sup>2</sup> = 0.91879	y= 0.03043x + 0.14491 R <sup>2</sup> = 0.94502
	y= 0.00978x + 0.17171 R <sup>2</sup> = 0.94422	y= 0.0172x + 0.08018 R <sup>2</sup> = 0.94197	y= 0.02687x + 0.03515 R <sup>2</sup> = 0.97489
5x10 <sup>-4</sup> M	y= 0.01305x + 0.31083 R <sup>2</sup> = 0.75968	y= 0.02372x - 0.09387 R <sup>2</sup> = 0.95009	y= 0.03121x + 0.13383 R <sup>2</sup> = 0.71201
	y= 0.01282x + 0.247 R <sup>2</sup> = 0.8364	y= 0.02929x - 0.13383 R <sup>2</sup> = 0.90254	y= 0.03423x + 0.18694 R <sup>2</sup> = 0.8053
1x10 <sup>-3</sup> M	y= 0.01837x - 0.03536 R <sup>2</sup> = 0.98234	y= 0.01825x + 0.04751 R <sup>2</sup> = 0.82586	y= 0.02759x + 0.2099 R <sup>2</sup> = 0.70809
	y= 0.00753x - 0.0837 R <sup>2</sup> = 0.94987	y= 0.02231x - 0.11352 R <sup>2</sup> = 0.95514	y= 0.032257x + 0.14721 R <sup>2</sup> = 0.81092

Tabla 27. Ecuación de la recta obtenida para el gráfico  $-\ln(A/A_0)$  para los tres fotocatalizadores a las concentraciones manejadas de persulfato, y para las dos pruebas duplicadas.





## REFERENCIAS

- Acosta, K. L. (2010). *Biodegradación de contaminantes emergentes en columnas empacadas con suelos del valle de Tula. Tesis de Maestría en Ingeniería*. México, D.F.: Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería, UNAM.
- Alvarado, V. (2014). *Probabilidad y Estadística*. Cd. Mx.: Patria.
- Amat, J. (2016). *ANOVA análisis de varianza para comparar múltiples medias*. Obtenido de rstudio-pubs-static.s3.amazonaws.com el 17 de noviembre del 2018 desde: [https://rstudio-pubs-static.s3.amazonaws.com/219148\\_83bdaf48722d440e894325cb3889000c.html#anova\\_de\\_una\\_v%C3%ADa\\_para\\_datos\\_independientes](https://rstudio-pubs-static.s3.amazonaws.com/219148_83bdaf48722d440e894325cb3889000c.html#anova_de_una_v%C3%ADa_para_datos_independientes)
- Aranami, K., & Readman, J. (2007). Photolytic degradation of triclosan in fresh water. *Chemosphere, elsevier.*, 1052-1056.
- Asociados, L. y. (2013). *Estudios técnicos de geohidrología, calidad del agua, tenencia de la tierra y aspectos sociales en la zona de captación para el sistema Mezquital para el abastecimiento de agua en bloque al Valle de Méxio e Hidalgo*. México: CONAGUA.
- Bandala, E. (2004). *Estudio comparativo de sistemas de concentración solar en la fotocatalisis de plaguicidas. Tesis Doctoral en Ingeniería* . México: UNAM, Posgrado en ingeniería en energía solar fototermica .
- Barreto, R. (2017). *Contaminantes emergentes*. Cd. Mx. : Facultad de ingeniería, UNAM.
- Barreto, R. (2017). *Contaminantes emergentes* . Cd. Mx.: Tesis de Ingeniería. Facultad de Ingeniería, UNAM.
- Ben, W., Sun, P., & Huang, C.-H. (2016). Effects of combined UV and chlorine treatment on chloform formation from triclosan. *Chemosphere*, 715-722.
- Benitez, C. G., Pece, M. G., & Galindez, M. J. (2010). *Análisis de la varianza en experimentos factoriales*. Obtenido de experimentos factoriales - Facultad de Ciencias Forestales UNSE: Obtenido el 21 de enero de 2017 desde: <http://fcf.unse.edu.ar/archivos/series-didacticas/sd-21-estadistica.pdf>
- Blanco, J. (2005). *El reactor solar fotocatalítico: estado del arte* . Obtenido de Plataforma Solar de Almería. Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas : [http://ww.psa.es/projects/solarsafewater/documents/libro/17Capitulo\\_17.pdf](http://ww.psa.es/projects/solarsafewater/documents/libro/17Capitulo_17.pdf)
- Blanco, J., Malato, S., Estrada, C., Bandala, E., Gelover, S., & Leal, T. (2001). Purificación de Aguas por Fotocatálisis Heterogénea: estado del arte. *en Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*, M. Blesa, ed., pp. 51-76, Mar del Plata: Red CYTED VIII-G.
- Brillas, E., El, A., Garza, B., Guzmán, J., Hernández, A., & Ruiz, E. (2016). Salicylic acid degradation by advanced oxidation processes. Coupling of solar photoelectron-Fenton and solar heterogeneous photocatalysis . *Jounar of Hazardous Materials* , 34-42.

- Carbajo, J. (2013). *Aplicación de la fotocatalisis solar a la degradación de contaminantes en fase acuosa con catalizadores orgánicos nanoestructurados de TiO<sub>2</sub>*. Tesis Doctoral. Madrid: Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid.
- Cardona, J. C., & Angrino, J. C. (2011). *Efecto del tamaño de reactores solares CPC's sobre la degradación fotocatalítica heterogénea de fenol*. Obtenido de Universidad del Valle, Facultad de Ingeniería : Obtenido el 01 de enero del 2017 en <http://bibliotecadigital.univalle.edu.co/bitstream/10893/7911/1/CB-0449825.pdf>
- Carrera, R., & Castillo, S. (2012). Effect of the phase composition and crystallite size of sol-gel TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the acetldehyde photodecomposition. *Superficies y Vacío*, 25(2): 82-87.
- Constantin, L., Nitoi, I., Cristea, N., & Constantin, M. (2017). Possible degradation pathways of triclosan from aqueous systems via TiO<sub>2</sub> assisted photocatalysis. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 155-162 .
- Cuevas, S. (2007). *Evaluación experimental y modelación de absorción de radiación en reactores fotocatalíticos*. Tesis de Doctorado en Ingeniería. México: Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería, UNAM.
- De la Cruz, N., Giménez, J., Esplugas, S., Grandjean, D., De Alencastro, L. F., & Pulgarín, C. (2012). Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated. *Water Research*, 1947-1957.
- De los Cobos, D. (27 de 11 de 2017). *Acceso, manejo y aplicaciones del Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo*. Obtenido de [www.iingen.unam.mx](http://www.iingen.unam.mx): desde: <http://www.iingen.unam.mx/es-mx/BancoDeInformacion/MemoriasdeEventos/Microscopio%20Electrónico%20de%20Barrido/MicroscopioElectronicoBarrido.pdf>
- Delgado, G. (2001). *Pruebas de diferencias de medias o de comparaciones múltiples*. Obtenido de [colposfesz.galeon.com](http://colposfesz.galeon.com) el 17 de noviembre del 2018 desde: <http://colposfesz.galeon.com/disenos/teoria/cap13bmj/cap13bmj.htm>
- Devore, J. (2012). *Probabilidad y estadística para ingeniería y ciencias* . México: Pearson.
- Díaz , A. (2009). *Diseño estadístico de experimentos*. 2da. ed. Universidad de Antioquia, pp 284 .
- Díaz, A. (2008). *Síntesis de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y su caracterización por microscopia electrónica de barrido y difracción de rayos X*. México: Tesis de Licenciatura, Facultad de Química.
- Emeline, A., Kuznetsov, V., Ryabchuk, V., & Seepone, N. (2013). Heterogeneous Photocatalysis: Basic Approaches and terminology. *New and Future Developments in Catalysis: Elsevier B.V. All rights reserved* , 1-47 .
- Escalante, E. J. (2014). *Diseño y análisis de experimentos*. México: Limusa.
- Evonik. (1990). *Technical bulletin pigments*. Obtenido de Highly dispersed metallic oxides produced by aerosil process: Obtenido el 20 de noviembre desde <https://www.aerosil.com>

- Fernández, P. (2003). *Propiedades coloidales de partículad de TiO<sub>2</sub>: aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas*. Gradada: Tesis doctoral, Universidad de Granada.
- Finc̆ur a, N. L. (2016). Removal of alprozolam from aqueous solutions by heterogeneous photocatalysis: Influencing factors, intermediates, and products. *Chemical Engineering Journal: Elsevier B.V. All rights reserved*, 11015-1115.
- Gaya, U. I. (2014). *Heterogeneous photocatalysis using inorganic semiconductor solids*. London New York: Springer.
- Gillis, J. D., Gordon, W. P., & Prasher, S. (2016). Lethal and sub-lethal effects of triclosan toxicity to the earthworm *Eisenia fetida* assessed through GC-MS metabolomics. *Journal of Hazardous Materials*, 203-2011.
- González, J. (2008). *Propiedades fotocatalíticas de nanopartículas de plata sobre TiO<sub>2</sub> y Zn en la descomposición de azul de metileno y en la reducción de Cr(VI)*, Tesis de Ingeniería Química. Cuautitlán Izcalli, Edo. de México: Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM.
- Gutiérrez, H., & Vara, R. (2012). *Análisis y Diseño de Experimentos. 3a. ed.* México: McGraw-Hill Interamericana.
- He, Y., Nie, E., Li, C., Ye, Q., & Wang, H. (2016). Uptake and subcellular distribution of triclosan in typical hydrophytes under hydroponic conditions. *Environmental Pollution*, 220: 400-406 .
- Hernández, A., & Medina, I. (2015). *Photocatalytic semiconductors: synthesis, characterization and environmental applications*. New York: Springer .
- Herrera, G. (2014). *Degradación de contaminantes presentes en agua mediante fotocatalisis solar, Tesis de Maestría en Ingeniería*. México D.F.: Instituto de ingeniería, UNAM.
- Huang, C.-L., Abass, O. K., & Yu, C.-P. (2016). Triclosan: A review systematic risk assesment and control from the perspective of substance flow analysis. *Science of the Total Environment*, 566-667: 771-785.
- Hyun Seok, S., Gwangpyo, K., & Kyung Duk, Z. (2009). Kinetics and mechanism of photolysis and TiO<sub>2</sub> photocatalysis of triclosan. *Journal of Hazardours of Materials, Elsevier, Science Direct*, 954-960.
- James, D. (2015). *Invetigation into High efficiency visible light photocatalysts for water reduction and oxidation. Tesis Doctoral aceptada por The University College London, UK*. Suiza: Springer .
- Kosera, V., Cruz, T., Chaves, E., & Tiburtius, E. (2017). Triclosan degradation by heterogeneous photocatalysis using ZnO immobilized in biopolymer as catalyst. *Journal of Photochesmistry and Photobiology A: Chemistry*, 344: 184-191.
- León, J. (2010). *Elaboración de materiales semiconductores fotocatalíticos con potencial aplicación en remediación ambiental (tratamiento de agua)*, Tesis de Ingeniero Químico Metalúrgico. México D.F.: Facultad de Química, UNAM.

- Li Puma, G. (2005). Dimensionless analysis of photocatalytic reactors using suspended solid photocatalysts . *Photocatalysis y Photoreaction Engineering. Environmental and Mining Engineering*, 83 (A7): 820-826.
- López, M., Revilla, A., & Aguado, J. (2013). Heterogeneous photocatalytic degradation of isoproturon in aqueous solution: Experimental design and intermediate products analysis. *Catalysis Today: 2 Elsevier B.V. All rights reserved*, 209: 99-107.
- Luna, R., Zermeño, B., Moctezuma, E., Contreras, R., Leyva, E., & López, M. (2013). Fotodegradación de omeprazol en solución acuosa utilizando TiO<sub>2</sub> como catalizador. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 12 (1): 85-95.
- Malato, S., Blanco, J., Maldonado, M., Fernandez - Ibañez, P., & Campos, A. (2000). Optimising solar photocatalytic mineralisation of pesticides by adding inorganic oxidising species; application to the recycling of pesticide containers. *Catalysis today- Elsevier*, 28: 163-174.
- Malato, S., Blanco, J., Alarcón, D., Maldonado, M., Fernández, P., & Gernjak, W. (2007). Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors. *Catalysis Today, ELSEVIER*, 122: 137-149.
- Malato, S., Blanco, J., Estrada, C., Peral, J., Sanchez, B., & Cardona, A. (2001). Diseño de reactores para fotocatalisis: Evaluación comparativa de las distintas opciones. *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea, CYTED*, 243-266.
- Malato, S., Blanco, J., Maldonado, M., Fernández, P., Alarcón, D., Collares, M., Correia, J. (2004). Engineering of solar photocatalytic collectors. *Solar energy, Elsevier*, 77: 513-524.
- Malato, S., Fernández, P., Maldonado, M. I., Oller, I., & Zapata, A. (2013). Solar Detoxification and Disinfection. En C. Richter, *Solar Energy* (págs. 495-519). Plataforma Solar de Almería (CIEMAT), España.
- Malato, S., Fernández, P., Maldonado, M., Blanco, J., & Gernjak, W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *ScienceDirect - Elsevier: Catalysis Today* 147, 1-59.
- Maldonado, M., Suárez, S., & García, N. (2015). *Degradación de contaminantes emergentes mediante TiO<sub>2</sub> inmovilizado e irradiación solar*. Obtenido de Libro\_Ciemat\_Maldonado el 27 de diciembre del 2018: [https://www.psa.es/es/areas/tsa/docs/Tesis\\_Noelia\\_Miranda.pdf](https://www.psa.es/es/areas/tsa/docs/Tesis_Noelia_Miranda.pdf)
- Marin, J. (2018). *Análisis de varianza de un factor*. Obtenido de ANOVA de un factor: Obtenido el 16 de diciembre del 2018 desde: <http://halweb.uc3m.es/esp/Personal/personas/jmmarin/esp/GuiaSPSS/14anova1.pdf>
- Marques, I., Magalhães, G., Pires, F., Sérito, S., Ribeiro, P., & Raposo, M. (2016). Detection of traces of triclosan in water. *Applied Surface Science*, 1-6.
- Martínez, A. (2010). *Microanálisis por dispersión de energía de rayos X (XEDS)*. Obtenido de <http://www.uma.es/sme/nueva/Documentos/EDXS.pdf>

- Martínez, S. (2014). *Oxidación fotocatalítica de triclosan mediante TiO<sub>2</sub> soportado en tezontle en un reactor tipo CPC*. México D.F.: Facultad de Química, UNAM.
- Mejía , E., Garcés , L., & Santamaría , J. (2004). La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. . *Revista Lasallista de Investigación* , 1: 83- 92. Recuperado de <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=69511013>.
- Méndez, N. (2012). *Síntesis y caracterización de películas de dióxido de titanio dopadas con cobalto. Tesis de Maestría*. México: Posgrado en Ciencias e Ingeniería en materiales, UNAM.
- Mera, D. (2011). *Tratamiento fotocatalítico de aguas residuales generadas en laboratorios con presencia del indicador verde de bromo cresol*. Obtenido de Redalyc obtenido el 27 de diciembre del 2018: <https://www.redalyc.org/pdf/695/69522600004.pdf>
- Minghua, L., Hong Ying, L., & Chin Pao, H. (2009). Nanotechnostructured catalysts TiO<sub>2</sub> nanoparticles for water purification. En T. Zhang, R. Surampalli, K. Lai, Z. Hu, R. Tyagi, & I. Lo, *Nanotechnologies for Water Environment Applications* (págs. 43-92). ASCE.
- Mohamed, B., & Rajeev, K. (2016). *Photoatalytic Activity Enhancement of Titanium Dioxide Nanoparticles: Degradation of Pollutants in Wastewater*. New York Dordrecht London: Springer Briefs in Green Chemistry for Sustainability.
- Mohammad, A., Behnajady, Nasser , M., Mohammad, S., Hadi , E., & Arezoo, Z. (2008). The effect of particle size and crystal structure of titanium dioxide nanopaticles on the photocatalytic properties. *Jornal of Environmental Science and Health part A*, 43:5, 460 - 467.
- Mokhbi, Y., Korichi, M., Sidrouhou Hadj, M., & Chaouche, K. (2014). Treatment heterogeneous photocatalysis: Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub>. *Energy Procedia, ScienceDirect: ELSEVIER*, 50: 559-566.
- Montaseri, H., & Forbes, P. B. (2016). A review of monitoring methods for triclosan and its occurrence in aquatic environments. *Trends in Analytical Chemistry*, 85: 221-231.
- Montgomery, D. (2012). *Diseo y análisis de experimentos*. México: Limusa Wiley.
- Montiel, E. (2013). *Preparación y caracterización de materiales mesoporosos de óxidos de silicio con óxidos de metal para la degradación fotocatalítica de compuestos aromáticos halogenados*. México: Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería, UNAM.
- Morales, J. (2016). *Materia de Fotocatalisis Heterogenea Aplicada al Tratamiento de Aguas Residuales. Presentación de la Unidad 2*. Cuautitlán, México: FESC UNAM.
- Morten, S. (2014). Heterogeneous Photocatalysis. En *Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water* (págs. 135 - 170). Dinamarca: Aalborg University Esbjerg.
- Muricia, J., Ávila, E., Rojas, H., Navío, J., & Hidalgo, M. (2016). Study of the E. coli elimination from urban wastewater overphotocatalysts based on metallized TiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, 200: 469-476.

- Naidu, R., Arias, V. A., Liu, Y., & Jit, J. (2016). Emerging contaminants in the environment: Risk-based analysis for better management. *Chemosphere*, 154: 350-357.
- Ochoa, Y., Ortigón, Y., & Rodríguez, J. (Marzo, 2010). Síntesis de TiO<sub>2</sub>, fase anatasa, por el método sol-gel: estudio del efecto de la presencia de AcacH en el sistema. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, (52): 29-40.
- Ohtani, B., Prieto, O., Li, D., & Abe, R. (2010). What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction. *Journal of Photochemistry and Photobiology A, Chemistry* 216, 179-182.
- Orozco, S. L. (2009). *Diseño y modelación de un reactor solar híbrido para la detoxificación de agua. Tesis de Doctorado en Ingeniería*. México: Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería, UNAM.
- Ortiz, H. (2006). *Síntesis y caracterización de TiO<sub>2</sub> mesoporoso, efecto de las condiciones de síntesis en las propiedades fisicoquímicas, Tesis de Maestría*. México D.F.: Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, UNAM.
- Ortiz, O., Forero, J., & Rios, F. (2005). Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería. *CT& Ciencia, Tecnología y Futuro*, 3: 97-109. Recuperado de <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=46530107>.
- Ovestone, J. (2001). Preparation of novel titania photocatalysts with high activity. *Journal of materials science*, 36: 1325-1329.
- Pacheco, D., Rico, J., Díaz, J., & Espitia, M. (2012). Estudio DFT de propiedades estructurales y electrónicas del óxido de titanio en sus fases: rutilo, anatasa y brookita. *Revista Colombiana de Materiales*, 5: 179-185.
- Palacios, E. (2013). *Preparación y caracterización de materiales mesoporosos de óxido de silicio con óxidos de metal para la degradación fotocatalítica de compuestos aromáticos halogenados, Tesis de doctorado en Ingeniería*. México D.F.: Programa de maestría y doctorado en ingeniería, UNAM.
- Palmer, A. (2014). *Análisis de datos en diseños experimentales*. Palma: Universitat de les Illes Balears.
- Payan, L. (2013). *Desarrollo de fotocatalizadores para concentradores solares CPC útiles en fotocatalisis heterogenea. Tesis de Maestría en Ingeniería*. México: Programa de maestría y doctorado en ingeniería. UNAM.
- Peña, M., Ducci, J., & Zamora, V. (Mayo de 2013). *Tratamiento de aguas residuales en México*. Obtenido de <https://publications.iadb.org/bitstream/handle/11319/5931/Tratamiento%20de%20aguas%20residuales%20en%20M%C3%A9xico.pdf?sequence=4>. Consultado el 26 de octubre de 2016.

- Pey, J. (2008). *Aplicación de procesos de oxidación avanzada (fotocatálisis solar) para tratamiento y reutilización de efluentes textiles. Tesis doctoral*. Valencia : Universidad Politécnica de Valencia .
- Rafqah, S., Wong-Wah-Chung, P., & Nelieu, S. (2006). Phototransformation of triclosan in the presence of TiO<sub>2</sub> in aqueous suspension: Mechanistic approach. *Applied Catalysis B. Environmental*, 66: 119-125.
- Ramesh, T., Nayak, B., Amirbahman, A., Tripp, C., & Mukhopadhyay, S. (2016). Application of ultraviolet light assisted titanium dioxide photocatalysis for food safety: A review. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 38: 105-115.
- Restrepo, G., Rios, L., Marin, J., Montoya, F., & Velásquez, J. (2008). *Evaluación de tratamiento fotocatalítico de aguas residuales industriales empleando energía solar*. Obtenido de JM180907 en proceso.doc obtenido el 27 de diciembre del 2018: <http://www.scielo.org.co/pdf/dyna/v75n155/a14v75n155.pdf>
- Rojas, R. (28 de 08 de 2002). Sistema de tratamiento de aguas residuales. *Gestión integral de tratamiento de aguas residuales*, 1(1), 8 - 15. Obtenido de <http://www.interapas.gob.mx>
- Rosales, J. (2010). *Materiales para fotocatalisis y electrofotocatalisis*. . Veracruz: Universidad Veracruzana. Facultad de Ciencias Químicas .
- Rubiano, C., Laguna, C., William, A., Zapata, C., & Marin, J. (2005). Estudio sobre las posibilidades de aplicación de la fotocatalisis heterogénea a los procesos de remoción de fenoles en medio acuoso. *Gestión y Ambiente*, 8, 1 : 105-121.
- Ryu, J., & Choi, W. (2008) . *Environmental Science and Technology*, 294-300.
- Salameh, C., Nogier, J., Launay, F., & Boutros, M. (2015). Dispersion of colloidal TiO<sub>2</sub> nanoparticles on mesoporous materials targeting photocatalysis applications. *Catalysis Today, ScienceDirect: ELSEVIER*, 257: 35-40.
- Salgado, I. (2007). *Diseño de colectores solares parabólico compuesto para estudios de fotocatalisis heterogénea, Tesis de Maestría en Ingeniería*. Temixco, Morelos: Centro de Investigación en Energía, UNAM.
- Salgado, I., Jiménez, A., Ramón, M., Pineda, C., & Estrada, C. (2015). Design of a novel CPC collector for the photodegradation of carbaryl pesticides as a function of the solar concentration ratio. *Solar Energy. Elsevier* , 115: 537-551.
- Saliby, I., McDonagh, A., Erdei, L., & Shon, H. (2016). *Green Technologies for Sustainable Water Management. Chapter 19: Water Reclamation by heterogeneous photocatalysis over titanium dioxide*. Australia: American Society of Civil Engineers.
- Sánchez, Y. (2012). *Movilidad de naproxeno, carbamazepina y triclosán: experimentos en columnas de suelo inalterado del valle de Tula, Tesis de Licenciatura*. México D.F.: Facultad de Química, UNAM.



- Santiago, P. (2011). *Fotoconductividad en películas sol-gel de TiO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> amorfas y cristalinas. Tesis para el título de Físio*. México D.F.: UNAM.
- Sanz, J., Lombraña, J., & Luis, A. (28 de Noviembre de 2012). *Estado del arte en la oxidación avanzada*. Obtenido de Departamento de ingeniería química y medio ambiente, UPV/EHU: [www.raco.cat/index.php/afinidad/article/download/268536/356125](http://www.raco.cat/index.php/afinidad/article/download/268536/356125). Consultado 26 de octubre de 2016
- Shan, G., Yan, S., Tyagi, R., Surampalli, R., & Zhang, T. (2009). Applications of Nanomaterials in Environmental Science and Engineering. *Environmental engineering*, 13(2): 110-119.
- Shan, G., Yan, S., Tyagi, R., Surampalli, R., & Zhang, T. (2009). Applications of Nanomaterials in Environmental Science and Engineering: Review. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic and Radiactive Waste Management*, 13(2): 110 -119.
- Solis, Y. (2013). *Remoción del compuesto emergente carbamezepina mediante Fotocatálisis heterogénea con TiO<sub>2</sub>*. México, D.F.: División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Campus Morelos, UNAM.
- Tiwari, G. N., Tiwari, A., & Shyam. (2016). *Handbook of Solar Energy*. Singapore: Springer .
- Trejo, V. (2018). *Eliminación de atrazina acuosa mediante fotocatalisis heterogénea solar*. México: Tesis de Licenciatura Ingeniería Química. Facultad de Estudios Superiores Cuatitlán, UNAM.
- Twanabasu, B. R., Smith, C. M., Stevens, K. J., Venables, B. J., & Sears, W. C. (2013). Triclosan inhibits arbuscular mycorrhizal colonization in three wetland plants. *Science of the Total Environment*, 447: 450- 457.
- Villa, K., Gordillo, F., & Zarate, F. (2010). Eficiencia fotocatalítica de películas multicapas TiO<sub>2</sub>Ag/TiO<sub>2</sub> crecidas por medio de la técnica sol-gel. *The biologist (Lima)* , 8(1): 29-34.
- Weber, W. (2003). *Control de la calidad del agua: procesos fisicoquímicos*. Barcelona: Revete, pp. 680.
- Weirich, T., Winterer, M., Seifried, S., Fuess, H., & Hahn, H. (2000). *Rietveld analysis of electron diffraction data from nanocrystalline anatase, TiO<sub>2</sub>*. *Ultramicroscopy* 81, 263270.
- Wu, X. Q., Ernst, F., Conkle, J. L., & Gan, J. (2013). Comparative uptake and translocation of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) by common vegetables. *Environment International*, 60: 15-22.
- Wyckoff, W. (1963). *Crystal Structures*. New York: Interscience Publishers, Second edition.
- Xu, H.-M., Wang, H.-C., Shen, Y., Lin, Y.-H., & Nan, C.-W. (2015). Low-dimensional nanostructured photocatalysts. *Journal of advanced ceramics*, 4(3): 159-182.
- Yañez, M., Morales, A., & Sorrivás, V. (2014). *Principios y práctica de la microscopía electrónica*. Bahía Blanca : E-book.

- Yu, J., Wang, W., Cheng, B., Huang, B., & Zhang, X. (2009). Preparation and photocatalytic activity of multi-modally macro/mesoporous titania. *Res. Chem. Intermed*, 35: 653-665.
- Zhao, C., Xie, H., Xu, J., Xu, X., Zhang, J., Hu, Z., Wang, J. (2015). Bacterial community variation and microbial mechanism of triclosan (TCS) removal by constructed wetlands with different types of plants. *Science of the Total Environment*, 505: 633- 639.