



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

Degradación de Acesulfame-K por fotocatalisis
heterogénea con modelos 3D de TiO_2

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:
PAULINA ABIGAIL DOMÍNGUEZ GONZÁLEZ
STEFANY HERNÁNDEZ REYES

TUTOR:
DRA. FABIOLA MENDEZ ARRIAGA

CIUDAD 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.



AGRADECIMIENTO

A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO Y A LA FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA POR HABERME FORMADO COMO INGENIERO QUÍMICO.

A LOS MIEMBROS DEL JURADO I.Q. JOSÉ ANTONIO ZAMORA PLATA, M. EN C. ANA LILIA MALDONADO ARELLANO, DR. ALEJANDRO DE LA CRUZ ROGEL RAMÍREZ E I.Q. CONSUELO MATÍAS GARDUÑO POR SUS CONTRIBUCIONES PARA EL TÉRMINO DE ESTE TRABAJO.

ESTE TRABAJO SE REALIZÓ EN LAS INSTALACIONES Y LABORATORIOS DE LA PLANTA SOLAR DEL INSTITUTO DE INGENIERIA DE LA UNAM BAJO LA SUPERVISION DE LA DRA. FABIOLA MENDEZ-ARRIAGA Y EL DR. RAFAEL ALMANZA SALGADO. SE AGRADECE A LA SECRETARIA DE CIENCIA TECNOLOGÍA E INNOVACIÓN-CDMX, CONVENIOS SECITI-048/2016 Y CM-SECITI-109/2017, POR LA BECA OTORGADA A STEFANY HERNANDEZ REYES Y A PAULINA ABIGAIL DOMINGUEZ GONZALEZ PARA LA REALIZACIÓN DE ESTA TESIS. DE IGUAL FORMA SE AGRADECE A LA DRA. ELSA DE LA CALLEJA DEL INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES DE LA UNAM POR LA REALIZACION DE LOS ESTUDIOS REOLOGICOS.



ÍNDICE

Abreviaturas y nomenclatura	5
Unidades	6
Resumen	7
Introducción	7
Objetivos	8
Justificación	8
1. Contaminantes emergentes. Problemática medioambiental	9
1.1 Regulación de contaminantes emergentes	12
1.2 Tratamientos de agua convencionales para la eliminación de contaminantes emergentes	14
2. Procesos solares de oxidación avanzada	15
2.1 Definición	16
2.2 Clasificación	16
2.3 Fotocatalisis heterogénea	20
2.3.1 Principio de la fotocatalisis heterogénea	21
2.3.2 Catalizadores	22
3. Manufactura aditiva	23
3.1 Definición	24
3.2 Clasificación	24
3.3 Consideraciones en la extrusión de material	25
3.4 Ventajas y retos de la manufactura aditiva	26
3.5 Medios 3D de TiO ₂ usados en fotocatalisis	26
4. Acesulfame-K	27
4.1 Historia	27
4.2 Propiedades fisicoquímicas	28
4.3 Aplicaciones	28
4.4 Toxicología	28
4.5 Degradación de ACE en agua	29
5. Desarrollo experimental	30
5.1 Reactivos	31
5.2 Equipos	31
5.2.1 Dosificador	32
5.2.2 Equipo de Control Numérico Computarizado	32
5.2.3 Simulador solar	32
5.2.4 Espectrofotómetro	32
5.2.5 Equipos de medición de parámetros durante la fotocatalisis	33
5.3 Metodología experimental	34
5.3.1 Diseño de modelos 3D	34
5.3.2 Manufactura de modelos 3D	36



5.3.3 Curva de calibración	37
5.3.4 Simulación solar	37
5.3.4.1 Fotocatálisis en suspensión	37
5.3.4.2 Fotocatálisis con piezas	38
5.3.4.3 Fotólisis	39
5.3.5 Medición de parámetros	39
6. Resultados y discusión	39
6.1 Reometría de la pasta	39
6.2 Manufactura de piezas	40
6.3 Curva de calibración	42
6.4 Fotólisis	43
6.5 Fotocatálisis en suspensión	44
6.6 Fotocatálisis ciclos de reuso Modelo 1-PADSH	46
6.7 Fotocatálisis variando la proporción de piezas	48
6.7.1 Fotocatálisis en reactor llenado 78.7% de piezas 3D	48
6.7.2 Fotocatálisis en reactor llenado 43.1% de piezas 3D.	49
6.7.3 Fotocatálisis en reactor llenado 24.6% de piezas 3D.	50
6.7.4 Fotocatálisis con 1 pieza 3D.	51
6.8 Cinéticas de reacción	52
6.9 Análisis comparativo de resultados	53
Conclusiones	54
Trabajo futuro	55

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Contaminantes prioritarios para el año 2015.	9
Tabla 2. pKa y toxicidad de contaminantes.	12
Tabla 3. Contenido de organismos.	13
Tabla 4. Características físicas y organolépticas.	13
Tabla 5. Características químicas. Los límites se expresan en mg/l, excepto cuando se indique otra unidad.	13
Tabla 6. Características radiactivas.	14
Tabla 7. Semiconductores utilizados como catalizadores en procesos fotocatalíticos.	23
Tabla 8. Antecedentes en la degradación de Acesulfame-K.	29
Tabla 9. Información de los productos de transformación de Acesulfame-K.	30
Tabla 10. Características físico químicas de Aeroxide TiO ₂ P25.	31
Tabla 11. Especificaciones técnicas de dosificador.	32
Tabla 12. Especificación técnica de Suntest XLS+	32
Tabla 13. Especificaciones en modo DO	33
Tabla 14. Especificaciones en el pH y OPR	33
Tabla 15. Especificaciones en la conductividad y temperatura	33



Tabla 16. Composición de material y rangos de velocidad.	40
Tabla 17. Parámetros de ciclos.	46
Tabla 18. Constantes de velocidad	53
Tabla 19. Comparativo de resultados.....	53

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Transporte y destino de contaminantes emergentes.....	9
Figura 2. Proceso que ocurre en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación.	22
Figura 3. Diagrama energético de un semiconductor durante el proceso de fotoexcitación.	22
Figura 4. Esquema de Proceso de manufactura aditiva por extrusión de material.	26
Figura 5. Espuma reticulada antes (A) y después (B, C) de la deposición de TiO ₂ .	27
Figura 6. Estructura química de la molécula de ACE.	28
Figura 7. Listado general de equipos empleados.	31
Figura 8. Modelo 1-PADSH (vista x, y) en Mach 3.	34
Figura 9. Código G de modelo 3D fotocatalítico.	35
Figura 10. CAD de modelo 3D fotocatalítico.	36
Figura 11. Diagrama de flujo de manufactura de modelos 3D.	36
Figura 12. Equipo acondicionado para manufactura.	36
Figura 13. Equipo para la simulación solar.....	37
Figura 14. Equipo de filtrado.	38
Figura 15. Diagrama de flujo de fotocatalisis en suspensión.....	38
Figura 16. Piezas colocadas dentro del reactor.	38
Figura 17. Diagrama de flujo de fotocatalisis modelos 3D.....	38
Figura 18. Diagrama de flujo de fotólisis.	39
Figura 19. Gráfica viscosidad η (Pa*s) vs rapidez de deformación $\dot{\gamma}$ (s ⁻¹).....	40
Figura 20. Gráfica viscosidad aparente η vs temperatura (°C).....	40
Figura 21. Piezas prueba 3D de TiO ₂	41
Figura 22. Piezas 3D de TiO ₂ Modelo 1-PADSH.	41
Figura 23. Gráfica de espectro de absorbancia de Acesulfame-K	42
Figura 24. Curva de calibración de ACE a 227 nm.....	43
Figura 25. Fotólisis de Acesulfame - K.	43
Figura 26. Gráfica de parámetros observados en la fotólisis de Acesulfame - K. .	44
Figura 27. Fotocatálisis en suspensión de Acesulfame-K.	45
Figura 28. Absorbancia espectral de fotocatalisis en suspensión	45
Figura 29. Parámetros de fotocatalisis en suspensión de Acesulfame-K.	45
Figura 30. Fotocatálisis de ciclos con modelos 3D.....	46
Figura 31. Parámetros de fotocatalisis de ciclos con modelos 3D.	47
Figura 32. Fotocatálisis de reactor llenado al 78.7% peso de catalizador.	48
Figura 33. Parámetros de fotocatalisis de reactor al 78.7% peso de catalizador. .	49
Figura 34. Fotocatálisis de reactor llenado al 43.1% peso de catalizador.	49
Figura 35. Parámetros de fotocatalisis de reactor al 43.1% peso de catalizador. .	50
Figura 36. Fotocatálisis de reactor llenado al 24.6% peso de catalizador.	50
Figura 37. Parámetros de fotocatalisis de reactor al 24.6% peso de catalizador. .	51



Figura 38. Fotocatálisis con 1 modelo 3D de 0.516 ± 0.02g.....	51
Figura 39. Parámetros de fotocatalisis con 1 modelo 3D de 0.516 ± 0.02g.....	52
Figura 40. Fotodegradación de Acesulfame-K en los diferentes procesos.....	53

Abreviaturas y nomenclatura

Ȳ	Rapidez de deformación
3D	Tercera dimensión
Abs	Absorbancia
ADN	Ácido desoxirribonucleico
ASTM	American Society for Testing Materials
BT	Benzotriazol
C _t	Concentración residual dada en cierto tiempo
CAD	Computer Aided Design
CNC	Control Numérico Computarizado
Co	Concentración inicial
DO	Oxígeno Disuelto
e ⁻	Electrón
EDAR	Estación Depuradora de Aguas Residuales
EDC	Endocrine Disrupting Chemicals
FDA	Food and drugs administration
h ⁺	Hueco
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
k	Constante de cinética
K _d	Coefficiente de distribución suelo-agua
LINAC	Fuente de luz sincrotrón
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
m/z	Masa/Carga
[M-H]	Ion seudomolecular
MTB	Metil ter-butil éter
MW	Molecular weight
•OH	Radical hidroxilo
OPR	Potencial de reducción de oxidación
Ox	Molécula aceptora
POA	Proceso de Oxidación Avanzado
PCBs	Policlorodifenilos
pKa	Medida de fuerza de acido
PCCPs	Pharmaceutical and personal care products
PVC	Policloruro de vinilo
R ²	Coefficiente de regresión



Red	Molécula donadora
SLA	Stereolithography
t _{1/2}	Tiempo de vida media
TiO ₂	Dióxido de titanio
TT	Toliltriazol
U	Unidades
UV	Ultravioleta
UVV	Ultravioleta al vacío
λ	Longitud de onda

Unidades

cm	Centímetros	mol	Mol
cm ²	Centímetro cuadrado	MPa	Mega pascal
d	Día	MHz	Megahertz
eV	Electronvolt	mV	Milivoltios
g	Gramo	ng	Nanogramos
h	Hora	nm	Nanómetros
in o (")	Pulgada	ppm	Partes por millón
kg	Kilogramo	s	Segundo
KHz	Kilohertz	V	Volt
L	Litro	w	Semana
lbs	Libra	W	Watts
m ²	Metro cuadrado	μg	Microgramo
m ³	Metro cúbico	μl	Microlitro
mg	Miligramo	μm	Micrómetro
min	Minutos	μS	Microsiemens
ml	Mililitros		
mm	Milímetros		



Resumen

Esta tesis se centra en el desarrollo de un material fotocatalítico innovador, para la eliminación de contaminantes presentes en agua, mediante la construcción de piezas de dióxido de titanio (TiO₂) mediante manufactura aditiva, específicamente a través del proceso de extrusión. Para evaluar la eficiencia de las piezas desarrolladas, se estudió la fotodegradación del compuesto edulcorante Acesulfame-K (ACE) bajo radiación UV en un simulador solar a nivel laboratorio, determinando el efecto del fotocatalizador en forma de suspensión y en forma de monolitos, realizando un barrido en la concentración empleada. De igual forma se evaluó el reuso del catalizador en forma de piezas sólidas. Los resultados demostraron que la concentración de ACE no disminuye significativamente bajo la sola exposición de radiación UV. En contraste, se observó la eliminación de más del 50% de la concentración inicial del compuesto en presencia de TiO₂ tanto en suspensión como en presencia de piezas sólidas a lo largo de 60 minutos de radiación UV. El tiempo requerido para alcanzar la máxima degradación del edulcorante varía dependiendo de la concentración del catalizador. La presencia de TiO₂ en suspensión alcanzó una eliminación de hasta el 98.27% con el uso de 0.5 g/L y de 90% con 21.94 g/L en masa de piezas sólidas de TiO₂. Se calculó la constante cinética de eliminación de ACE, ajustada a una cinética de primer orden obteniendo valores de 9.08×10^{-2} y 2.07×10^{-2} ($R^2_{\text{prom}} = 0.9738$) para el caso en suspensión y en monolitos respectivamente.

El uso de piezas sólidas de TiO₂ tiene la ventaja de eliminar su posterior filtración al finalizar el tratamiento del efluente además de su posible reuso. En contraste, la fotocatalisis con TiO₂ en suspensión contiene mayores restricciones y limitaciones técnicas por ejemplo en la cantidad de TiO₂ empleado o el desgaste de piezas mecánicas como en el sistema de bombeo.

Introducción

El agua está directamente ligada a la vida de todos los seres vivos que habitan el planeta además de ser un factor de suma importancia para el desarrollo de la actividad humana. Se estima que el agua promedio anual en el mundo es de aproximadamente 1386 billones de hm³, de los cuales el 97.5% es agua salada y sólo el 2.5% es agua dulce, de la cual cerca del 30% está disponible para consumo humano, esta se encuentra en lagos, ríos, humedad del suelo y depósitos subterráneos relativamente poco profundos, cuya renovación es producto de la infiltración; el resto no está disponible para consumo humano ya que este se encuentra en glaciares, nieve y hielo.

Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden comúnmente ser procesadas eficientemente por plantas de tratamiento biológico, por adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o por tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio, etc.). Recientemente se han detectado los denominados contaminantes emergentes como lo son los productos de uso personal, compuestos de disrupción endocrina y fármacos. Estos contaminantes carecen de regulación y sus efectos son adversos a la salud humana y ambiental. Algunos tratamientos utilizados en la remoción de contaminantes van desde tratamientos anaeróbicos y aeróbicos. Entre los tratamientos aeróbicos se cuenta con



lodos activados, etc.; los tratamientos aeróbicos naturales que incluyen lagunas de estabilización de residuos, humedales artificiales, entre otros.

No obstante, algunos de los tratamientos antes mencionados no logran eliminar contaminantes emergentes, es por eso que se buscan nuevas tecnologías que ayuden a la eliminación de estos contaminantes, pero que de igual manera sean beneficiosas para el medio ambiente. En países industrializados se ha estudiado el alcance de los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) como lo es la fotocatalisis heterogénea mediante el uso de materiales semiconductores como el dióxido de titanio (TiO_2). Actualmente, los reactores fotocatalíticos utilizan el TiO_2 en suspensión o inmovilizado, teniendo este último como ventaja su operación continua y eliminación de una operación adicional de filtrado que utiliza el sistema en suspensión.

Esta tesis se centra en el diseño de modelos en 3D de TiO_2 con propiedades fotocatalíticas para la degradación de un contaminante emergente recientemente observado en cuerpos de agua en entornos naturales como lo es el edulcorante ACE. Así este trabajo integra el uso de la fotocatalisis heterogénea y de la manufactura aditiva para la creación de una estructura sólida a partir de una pasta de TiO_2 , que nos permitirá unir capa por capa la pasta para crear un modelo en 3D por medio de un equipo adaptado para extrusión de material. Dicho modelo deberá poseer ciertas características que nos permitirán poder analizar su aplicación en fotocatalisis heterogénea, en pro de comparar su eficiencia con las investigaciones ya reportadas en literatura.

Objetivos

- **Objetivo General**

Realizar modelos en 3D de TiO_2 mediante manufactura aditiva, para la aplicación en la degradación de ACE en un simulador solar.

- **Objetivos Particulares**

- a) Establecer la eficiencia del modelo 3D de TiO_2 en la degradación de ACE.
- b) Determinar las constantes de velocidad de degradación de ACE por fotólisis, fotocatalisis en suspensión y fotocatalisis con piezas 3D.
- c) Contrastar los resultados obtenidos por fotólisis, fotocatalisis en suspensión y fotocatalisis con piezas sólidas 3D.

Justificación

Las actividades antrópicas, como la agricultura, industrial y consumo público, añaden agentes extraños al agua, los cuales modifican su calidad, composición física y química, que no logran ser tratados con los tratamientos de aguas residuales comúnmente usados, generando un grave problema de contaminación y riesgo sanitario. La fotocatalisis heterogénea con TiO_2 como catalizador representa una opción para la remoción de contaminantes orgánicos en agua. Sin embargo, el uso de TiO_2 en suspensión representa diversos limitantes, principalmente en los costos e instalación de equipos adicionales para el proceso de remoción de los sólidos suspendidos del catalizador.

1. Contaminantes emergentes. Problemática medioambiental

Muchos productos químicos forman parte de nuestra vida cotidiana, gracias al avance tecnológico y científico dichas sustancias han elevado nuestra calidad de vida. Sin embargo, en años recientes se encontró que productos químicos y de la industria farmacéutica, constituyen un nuevo tipo de contaminación y representa un riesgo a la salud humana y ambiental. Actualmente, se aplican tratamientos y sistemas de prevención de emisiones al aire, agua, y el suelo, pero muchos de ellos no son apropiados para todos los contaminantes. Después de su uso, estos químicos son liberados en el ambiente en aguas residuales, donde muchos no son eliminados completamente por los tratamientos de aguas residuales, y son descargados en ríos y suministros de agua potable. Estos nuevos contaminantes son llamados contaminantes emergentes, representan sustancias químicas de origen sintético o derivadas de una fuente natural incluyendo productos farmacéuticos, hormonas, compuestos disruptores endócrinos, desinfectantes, compuestos organometálicos, conservantes, aditivos alimentarios, productos de uso personal, entre otros. La figura 1 representa como se transportan los contaminantes emergentes. Muchos de estos contaminantes pueden transformarse en el medio ambiente, a partir de procesos tales como la degradación microbiana o hidrólisis, también pueden reaccionar con desinfectantes usados en el agua potable o tratamiento de aguas residuales, formando nuevos productos químicos para las cuales aún no se han establecido aún los riesgos ambientales o de salud pública. Los contaminantes emergentes se encuentran en el medio ambiente con concentraciones relativamente bajas, presentándose efectos tóxicos agudos de gravedad aún no determinada. La mayoría de estos químicos han sido detectados en rangos de concentración de $\mu\text{g l}^{-1}$ por ello también se le llaman microcontaminantes. Sin embargo, constituyen un riesgo ambiental por exposición prolongada y potencial bioacumulación.

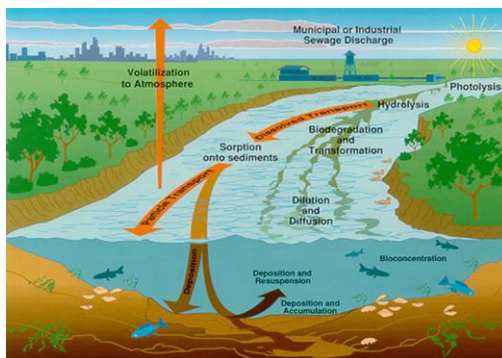


Figura 1. Transporte y destino de contaminantes emergentes.

Tabla 1. Contaminantes prioritarios para el año 2015.

Contaminante	Excreciones de origen	Tiempo de vida media en agua ($t_{1/2}$)	Coefficiente de distribución suelo-agua en biosólidos (K_d , L/kg)
Sulfametoxazol	Humanas	ND	260 Lodos activados
Tetraciclina	Humanas y animales	329 h	22,600 Lodos activados



Amoxicilina	Animales	1,7331 h	ND
Ampicilina	Animales	ND	ND
Trimetoprima	Humanas	>42 d	76
Claritromicina	Humanas	40 d	300–400 Lodos activados
Eritromicina	Humanas y animales	ND	ND
Atenolol	Humanas	3	2 Lodos activados
Metoprolol	Humanas	4.1-8.7	ND
Difenhidramina	Humanas	>1000 d	ND
Venlafaxina	Humanas	ND	200-1500 Biosólido tratado
Lamotrigina	Humanas	100-112	ND
Carbamazepina	Humanas	100 d	20.4–67.6 Lodo digerido 85-330 Biosólido tratado
Estrona (E1)	Humanas y animales	2-3 d	ND
17 β-estradiol (E2)	Humanas y animales	0.2-9 d	ND

ND – No determinado. CONAGUA & Telaviv University.

Existen diversas clasificaciones de los contaminantes que van desde su estructura química, uso, modo de acción.

- Fármacos. Han sido detectados en las descargas de agua tales como antibióticos, drogas, fármacos de medio de contraste en rayos x, entre otros. Pueden ser agrupados en general por su ingrediente farmacéutico activo, drogas ilícitas y metabolitos. De estos últimos lo que preocupa es si aún están activos ya que se han encontrado en aguas residuales y potables como el ibuprofeno. Con base a su ingrediente activos se pueden subdividir por su actividad biológica como los antibióticos o analgésicos, de acuerdo a su estructura química por ejemplo las cefalosporinas o quinolas; incluso por su medio de acción. También existen los biofármacos que son medicamentos obtenidos por extracción directa de una fuente biológica. Las drogas ilícitas representan aquellas sustancias con propiedades psicoactivas, cuyo uso va en aumento y han sido encontradas en medios acuático por las descargas sanitarias al ser excretadas inalteradas o como metabolitos ligeramente transformados.
- Productos de uso personal (PPCPs, por sus siglas en inglés). Son productos de uso diario dirigidos al cuidado personal. Estos se encuentran ampliamente en entornos urbanos, originándose principalmente en plantas de tratamiento de aguas residuales ya que éstos no se eliminan a lo largo del proceso. Dentro de la gama de productos se incluyen las fragancias, repelente de insectos, pasta de dientes, delineador de ojos, maquillaje, pomadas, shampoos, protectores solares y agentes anti fúngicos, por poner ejemplos. Aunque algunos de ellos pueden incluir de 10 a 20 ingredientes diferentes como lo son: surfactantes, conservadores, colorantes, fragancias, aromatizantes entre otros. Durante o después de su uso, una parte más o menos grande se lava de la piel o el cabello, dado que estos compuestos están diseñados para uso externo, no se producen cambios metabólicos en su estructura química y se liberan fácilmente en ambientes acuáticos.
- Pesticidas. Los pesticidas son evaluados por agencias regulatorias para conocer el destino final del plaguicida y sus posibles productos de biotransformación también llamados metabolitos, los cuales al ser biológicamente activos son altamente tóxicos. Al ser depositados en el suelo, por las lluvias, han sido incorporados en aguas subterráneas y superficiales, hallándose en concentraciones hasta varios



- cientos de nanogramos por litro, por lo que los Pesticidas que no eran considerados como contaminantes ahora son contaminantes emergentes.
- **Disruptores endocrinos.** Los productos químicos disruptores endocrinos (EDC) son sustancias químicas de origen natural o sintético que pueden interferir con el sistema endocrino, que cuando se ingieren en el cuerpo pueden copiar u obstruir hormonas y afectar al funcionamiento normal del cuerpo. Pueden tener efectos estrogénicos o antiestrogénicos (imitan o alteran el funcionamiento de los estrógenos naturales), androgénicos o antiandrogénicos (copian u obstruyen la testosterona natural), hormona tiroidea (causa efectos inmediatos u oblicuos de la tiroides) y otros similares a las hormonas. Los EDC naturales y modificados por ingeniería se descargan en el medio ambiente por actividades humanas, criaturas e industrias; esencialmente a través de sistemas de tratamiento de aguas residuales antes de finalmente ir al suelo, al agua superficial, al limo y al agua subterránea.
 - **Edulcorantes artificiales y aditivos de comida.** Los edulcorantes artificiales bajos en calorías se consumen en cantidades considerables con alimentos y bebidas, dentro de los cuales los más típicos son: Sucralosa, ACE, Ciclamato y Sacarina. Después de la ingestión, algunos edulcorantes pasan a través del metabolismo humano en gran medida no afectado, se excretan cuantitativamente a través de la orina y las heces, y así llegar al medio ambiente asociado con las aguas residuales domésticas. Su presencia en el medio acuático se enfocó solo recientemente y el conocimiento aún es escaso. Datos recientes muestran que estos edulcorantes artificiales no se eliminan en las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDARs) y fueron bastante persistentes en las aguas superficiales. Estos edulcorantes artificiales se consideran marcadores ideales para la detección de aguas residuales domésticas en aguas naturales, en particular las aguas subterráneas.
 - **Aditivos anticorrosivos y aditivos de gasolina.** BT y TT son ampliamente utilizados como aditivos anticorrosivos. También son componentes de fluidos de enfriamiento e hidráulicos, productos anticongelantes, descongelación de aeronaves y fluido anticongelante. Se encontraron entre los compuestos más frecuentemente detectados y también tenían los niveles de concentración más altos. Debido a las extensas actividades de descongelación, el BT se encontró en las aguas subterráneas debajo de las plataformas de deshielo en los aeropuertos y en las aguas subterráneas. El MTBE es un aditivo de gasolina común que a menudo se encuentra en el agua potable. Debido a sus propiedades fisicoquímicas, puede contaminar grandes volúmenes de agua. La probabilidad de detectar MTBE en aguas subterráneas fue fuertemente asociada con la densidad de población. En una revisión sobre la producción, el uso, las propiedades, su comportamiento en el ambiente y la ocurrencia en aguas subterráneas, agua superficial, agua potable y aguas residuales, se llegó a la conclusión de que los métodos convencionales para eliminar compuestos volátiles orgánicos del agua potable - extracción de aire y adsorción en carbón activo granular no fueron efectivos.
 - **Nanomateriales.** Los nanomateriales tienen una importancia tecnológica y económica creciente y, a su vez, contribuyen a un nivel de vida más elevado. Las propiedades importantes incluyen tamaño, forma, propiedades de superficie, estado

de agregación, solubilidad, estructura y composición química. Algunos de ellos están químicamente modificados, es decir, tienen funcionalidades orgánicas en su superficie. Existen varios tipos de nanomateriales en el medioambiente, incluidos los basados en el carbono (natural o modificado por ingeniería genética), óxidos metálicos, metales cerivalentes, puntos cuánticos, dendrímeros, materiales compuestos y nanoplata. Como resultado de su uso generalizado, su exposición al cuerpo humano está aumentando, estos nanomateriales pueden ser transportados a los sistemas acuáticos por el viento y el escurrimiento de agua de lluvia de varias fuentes (como los desechos sólidos, efluentes de aguas residuales y derrames accidentales). La nanotoxicidad y su destino y transporte están siendo intensamente investigados en todo el mundo, siendo que varios de estos puedan ser cancerígenos.

Ejemplos de diferentes contaminantes emergentes se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 2. pKa y toxicidad de contaminantes.
Toxicidad crónica para los organismos acuáticos

Contaminante	Clase	pKa	Toxicidad crónica para los organismos acuáticos	
			Especie	Exposición a largo plazo (mg/l)
Sulfametoxazol		1.8, 5.7	<i>Synechococcus leopolensis</i>	0.0059
Tetraciclina		3.32, 7.78, 9.58	<i>Lemna gibba</i>	0.23
Amoxicilina	Antibióticos	2.4, 6.9, 9.6	<i>Hydra vulgaris</i>	>0.01
Ampicilina		2.4, 6.9	ND	ND
Trimetoprima		6.9	<i>Lemna gibba</i>	>1.0
Clarithromicina		8.2	ND	ND
Eritromicina		8.2	<i>Lemna gibba</i>	>1.0
Atenolol		9.6	<i>Hydra vulgaris</i>	>0.01
Metoprolol		9.7	<i>Desmodesmus subspicatus</i>	7.3
Difenhidramina	Antihistamínico	8.9	3.4	ND
Venlafaxina	Antidepresivos	9.4	2.91	ND
Lamotrigina		5.7	ND	ND
Carbamazepina	Antiepiléptico	13.9	<i>Synechococcus leopolensis</i>	17.0
Estrona (E1)	Compuestos disruptores endocrinos	10.77		ND
17 beta-estradiol (E2)	(EDCs)	10.71	<i>Oryzias latipes</i>	10 ng/l

Fuente: CONAGUA & Telaviv University.

1.1 Regulación de contaminantes emergentes

Muchos países carecen de legislación, información toxicológica y falta de monitoreo de gran cantidad de contaminantes emergentes en el medio ambiente. Recientemente la normativa a nivel internacional ha incluido alguna de estas sustancias, además de establecer los límites máximos permisibles de éstos y otros contaminantes para determinar la calidad del agua. En el año 2000 se publicó la Resolución de Cooperación Internacional para disruptores endócrinos y 4 años más tarde la Resolución de Cooperación Internacional para orgánicos persistentes, además de incluir restricciones en la comercialización de estos compuestos en documentos tales como Reach Regulation (1907/2006), Plant Protection Products Regulation (1107/2009) y Biocidal



Products Regulation (528/2012). En Estados Unidos la Agencia de Protección Ambiental (USEPA por sus siglas en inglés) identifica los contaminantes en el agua potable, así como su incidencia y niveles para prevenir riesgos en la salud humana. Algunas aportaciones referente al tema de contaminantes emergentes son: Clean Water Act (1977), Safe Drinking Water Act (1974) modificadas en 1986 y 1996, Pharmaceutical manufacturing guidelines (1998), Nanomateriales Fact-Sheet (2012), Compuestos Fluorados- PFOS & PFOA (2013). (García, 2013)

En México los contaminantes emergentes no son regulados en agua potable según la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 “Salud Ambiental, agua para uso y consumo humano – límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización”. Los límites permisibles de calidad de agua son mostrados en las siguientes tablas. (De la Federación, D. O. , 2000)

Tabla 3. Contenido de organismos.

Característica	Límite permisible
Organismos coliformes totales	Ausencia o no detectables
E. coli o coliformes fecales u organismos termotolerantes	Ausencia o no detectables

Fuente: NOM 127-SSA1-1994.

Tabla 4. Características físicas y organolépticas.

Característica	Límite permisible
Color	20 unidades de color verdadero en la escala de platino-cobalto Agradable (se aceptarán aquellos que sean tolerables para la
Olor y sabor	mayoría de los consumidores, siempre que no sean resultado de condiciones objetables desde el punto de vista biológico o químico)
Turbiedad	5 unidades de turbiedad nefelométricas (UTN) o su equivalente en otro método

Fuente: NOM 127-SSA1-1994.

Tabla 5. Características químicas. Los límites se expresan en mg/l, excepto cuando se indique otra unidad.

Característica	Límite permisible
Aluminio	0.20
Arsénico	0.05
Bario	0.70
Cadmio	0.005
Cianuros (como CN-)	0.07
Cloro residual libre	0.2 – 1.50
Cloruros (como Cl-)	250.0
Cobre	2.0
Cromo total	0.05
Dureza total (como CaCO ₃)	500.0
Fenoles o compuestos fenólicos	0.3
Hierro	1.5
Fluoruros (como F-)	
Hidrocarburos aromáticos en µg/l:	
Benceno	10.0
Etilbenceno	300.0
Tolueno	700.0
Xileno (3 isómeros)	500.0
Manganeso	0.15
Mercurio	0.001
Nitratos (como N)	10.0
Nitritos (como N)	1.0



Nitrógeno amoniacal (como N)	0.5
pH (potencial de hidrógeno en unidades de pH)	6.5 – 8.5
Plaguicidas en µg/l:	
Aldrín y dieldrín (separados o combinados)	0.03
Clordano (total de isómeros)	0.20
DDT (total de isómeros)	1.0
Gamma – HCH (lindano)	2.0
Hexaclorobenceno	1.0
Heptacloro y epóxido de heptacloro	0.03
Metoxicloro	20.0
2.4 – D	30.0
Plomo	0.01
Sodio	200.0
Sólidos disueltos totales	1000.0
Sulfatos (como SO ₄ =)	400.0
Sustancias activas al azul de metileno (SAAM)	0.50
Trihalometanos totales	0.20
Yodo residual libre	0.2 – 0.5
Zinc	5.0

Fuente: NOM 127-SSA1-1994.

Tabla 6. Características radiactivas.

Característica	Límite permisible (Bq/l)
Radiactividad alfa global	0.56
Radiactividad beta global	1.85

Fuente: NOM 127-SSA1-1994.

Con base a datos publicados por la Organización de las Naciones Unidas (ONU), más del 80% de las aguas residuales (municipales e industriales) que se generan retornan a los ecosistemas sin ser tratada ni reciclada, representando un riesgo al ser fuente de agua contaminada. Tan solo en México alrededor del 60% de las aguas residuales generadas principalmente en los centros urbanos no son tratadas, contaminando cuerpos de agua, canales de riego y suelos; además la creciente demanda de agua rebasa la infraestructura hidráulica con la que se cuenta, colocando la seguridad hídrica del país en alto riesgo.

1.2 Tratamientos de agua convencionales para la eliminación de contaminantes emergentes

A pesar de los avances en las tecnologías de tratamiento, el diseño de las plantas de tratamiento existentes no es adecuado para la depuración de estos contaminantes. Usando técnicas convencionales se ha demostrado que se puede llegar a eliminar, dependiendo muchas veces del compuesto que se esté tratando.

Algunos tratamientos incluyen procesos aeróbicos, como la utilización de lodos activados cuya actividad decrece a bajas temperaturas, de igual manera la calidad de aguas residuales es mayor al combinar esta técnica con una cama fluidizada de carbón activado que la obtenida usando solo carbón activado. La eficiencia de los reactores de membrana y reactores batch en secuencia combinados con condiciones aeróbicas es menor a la mostrada por lodos activados. Existen procesos aeróbicos naturales como



las lagunas de estabilización de residuos cuya eficiencia varía entre 80% a 100% dependiendo el contaminante emergente a tratar. O los humedales artificiales que pueden ser utilizados para tratar contaminantes farmacéuticos con una eficiencia mayor al 70%. (Gogoi, 2018).

Por otro lado, los tratamientos anaeróbicos han presentado gran eficiencia a nivel laboratorio sin embargo no son funcionales a gran escala por lo que su eficiencia se ve favorecida al ser combinada con otras técnicas de tratamiento de agua.

Entre las técnicas de separación físico-químicas que se han realizado, se han dado cuenta que la eficiencia de estas depende de las propiedades hidrófilas o lipófilas de estos contaminantes. Como ejemplos de dichas técnicas se tienen que al usar el carbón activado en polvo se ha demostrado que de los 66 productos farmacéuticos y de cuidado personal, solo 9 de ellas son eliminadas con este proceso. Mientras que, al usar el carbón activado, pero en presentación granular debería descartarse o recuperarse, pero la recuperación térmica requiere de elevadas cantidades de energía. (Gogoi, 2018).

El método de cloración se utiliza para la eliminación de agentes antibióticos, utilizando cloro libre y suficiente tiempo de contacto. Sin embargo, como el agua tiene un aumento de materia orgánica esto hace que el tiempo de contacto aumente al igual que la concentración ideal. Estas dos técnicas han demostrado producir compuestos o subproductos más tóxicos que los originales.

La coagulación-floculación es otra metodología para la eliminación de PPCPs, estas dependen de varios aspectos como la temperatura, el tipo de coagulante y la cantidad a usarse, entre otros., estos son los que presiden a la eficacia de la eliminación. El coagulante más usado por su poder de eliminación en productos farmacéuticos es el sulfato de aluminio, mientras que el cloruro férrico elimina productos de uso personal.

Para la degradación de materia orgánica se utiliza la radiación ultravioleta (UV). Existen 3 tipos de radiación UV: A, B y C. La C es germicida, siendo usado como desinfectante en aguas residuales, sin acumular subproductos. También se utiliza para la eliminación de microcontaminantes. Pero en comparación con los métodos tradicionales ésta se vuelve costosa. Por lo que respecta a la fotocatalisis, se usa la A-B que proviene del Sol.

La nanofiltración ha sido una de las técnicas que eliminan más del 90% de contaminante, mediante tres métodos como son la adsorción, repulsión electrostática y tamizado, su eficiencia se asocia a las propiedades fisicoquímicas de los microcontaminantes, las propiedades de la película a utilizar y condiciones del funcionamiento. Elevándose el costo al tratar la materia orgánica que se produce. Sin embargo, en algunos casos estos procedimientos resultan inadecuados para el uso ulterior de los efluentes tratados. Además de la falta de estándares de salud publicados que proporcionen una pauta en el tratamiento de aguas residuales.

2. Procesos solares de oxidación avanzada

En los últimos años se ha tenido una rápida evolución encaminada a la protección del medioambiente. Las investigaciones que se han realizado por la aparición de nuevas exigencias sociales, políticas y legislativas en la mayoría de los países desarrollados. La investigación se ha enfocado en procesos de descontaminación de aguas siendo su prioridad la protección del medio ambiente. Estas se han encaminado a los métodos



de destrucción química no convencional que se nombran “Procesos de Oxidación Avanzada”. Diversos investigadores dirigen su atención a estos procesos en la aplicación de tratamiento de eliminación de contaminantes que se encuentran presentes en las aguas residuales, pudiendo ser aplicados también a contaminantes de aire y suelos. En comparación con procesos o tecnologías convencionales, los compuestos orgánicos se degradan mediante la oxidación completa o la mineralización en lugar de concentrarse o transferirse de una fase a otra, evitando la producción de grandes cantidades de lodos peligrosos. Esta tecnología es especialmente útil en un pretratamiento antes del tratamiento biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como procesos postratamiento para efectuar un pulido de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores.

2.1 Definición

Se ha definido de diversas maneras a los POAs, pero la cual fue atribuida a Glaze (1987) y siendo explícitamente mencionada como aquellos donde “la generación de grandes cantidades del radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), bajo condiciones de temperatura y presión ambiente, es eficiente por su fuerte capacidad para la eliminación de compuestos orgánicos en dióxido de carbono, agua y ácidos minerales o sal.” El $\bullet\text{OH}$ es una especie altamente reactiva, ya que tiene un potencial de oxidación de 2.8 V, siendo la segunda especie de mayor potencial de oxidación después del átomo de flúor; por lo tanto, pueden reaccionar como especie no selectiva en moléculas orgánicas con constantes de velocidad que varían desde 10^6 y 10^9 L mol⁻¹ s⁻¹. Las reacciones donde interviene el $\bullet\text{OH}$ son muy rápidas y permiten una muy gran cantidad de reacciones seguidas de reacciones más simples. Generalmente la reacción del $\bullet\text{OH}$ incluye 3 secciones:

1. Generación de radicales.
2. Reacción de los radicales.
3. Recombinación terminal de los radicales.

La versatilidad de los PAO también se ve reforzada por el hecho de que ofrecen diferentes procesos posibles para la generación de $\bullet\text{OH}$, lo que permite un mejor cumplimiento de los requisitos de tratamiento específicos.

2.2 Clasificación

Debido a la versatilidad de estos procesos se ve reforzada por el hecho de que ofrecen diferentes procesos posibles para la generación de $\bullet\text{OH}$ lo que permite un mejor cumplimiento de los requisitos de tratamiento específicos. No solo se generan radicales $\bullet\text{OH}$, sino que también otros radicales pueden tener suficientes contribuciones como parte de las reacciones en cadena dependiendo de las condiciones de las aplicaciones y los procesos. Pueden clasificarse por medio de la generación de radicales. De las que se dan tres clases principales:

1. Generación directa de radicales por procesos basados en la física,
2. Generación de radicales mediante la adición de oxidantes,
3. Generación de radicales mediante el uso de catalizadores sólidos.

Muchos de estos procesos incluyen combinaciones de (1) - (3).

Una clasificación adicional es la inclusión del tipo de suministro de energía para activar reacciones de inicio radical:



- A) Irradiación con luz ultravioleta (UV) a diferentes longitudes de onda,
- B) Potencia electroquímica.

La clasificación que se utiliza es la siguiente:

I. Procesos no fotoquímicos

Originan especies reactivas potentes, principalmente el $\bullet\text{OH}$ a través de la transformación de especies químicas o mediante la utilización de distintas formas de energía (excepto la luminosa).

- **Ozonización en medio alcalino:** El ozono puede reaccionar de forma directa con un sustrato orgánico a través de una reacción lenta y selectiva con una radicalaria favorecida en un medio alcalino (rápida y no selectiva). Las constantes de velocidad para ambos tipos de procesos difieren mucho. La materia orgánica reacciona, dependiendo de la composición del agua, pH y la dosis de ozono. Se aplica como desinfectante de aguas potables, ya que es un poderoso oxidante y bactericida, porque no es tóxico y sirve como pretratamientos para procesos biológicos. Las desventajas de usar esta tecnología es la necesidad de una eficiente agitación, una relación molar mayor a 5:1 de O₃ a contaminante, elevando considerablemente los costos. No se llega a una mineralización completa.
- **Ozonización con peróxido de hidrógeno:** Es la más usada entre las posibles mezclas de agentes oxidantes y se logra una mejoría, ya que puede iniciar la descomposición de O₃ con el ion hidropéroxido (HO₂⁻). Este proceso pretende combinar la oxidación directa del ozono con la reacción rápida y poco selectiva con los compuestos orgánicos, aprovechando los efectos sinérgicos y produce la destrucción adicional de la carga orgánica. Se inicia la descomposición de H₂O₂ con O₃ por la transferencia de electrones, generando radicales $\bullet\text{OH}$, comenzando cuando se consume el peróxido de hidrógeno y el ozono, manteniendo el parámetro de alcalinidad. Es difícil prever su rendimiento, es caro pero rápido y puede tratar contaminantes orgánicos presentes en muy bajas concentraciones, a pH entre 7 y 8, y la relación molar óptima es 2:1.
- **Fenton:** Consiste en la adición de sales de hierro en su forma ferrosa o férrica en presencia de H₂O₂ en un medio ácido (pH 2-4), a esta combinación de le denomina reactivo Fenton. Dichos radicales pueden reaccionar por dos vías, oxidación de Fe (II) y el ataque de materia orgánica. Además de la generación de radicales hidroxilos se generan radicales perhidroxilo, los cuales inician una reacción de oxidación en cadena. Un exceso de H₂O₂ y/o iones de hierro al inicio, respecto a la cantidad de contaminante, puede limitar la eficiencia y los OH \bullet , que pueden ser atrapados por el exceso de iones Fe²⁺. El pH en la reacción es un parámetro importante, el proceso clásico es más efectivo en un nivel de pH alrededor de 3. Sin embargo, este puede aumentar hasta un pH de 6, esperando que las tasas de reacción disminuyan generalmente con el aumento. Proceso potencialmente útil para destruir contaminantes, siendo muy pocos los compuestos que no pueden ser atacados. Su ventaja es que no forma compuestos clorados, no existen limitaciones de transferencia de masa. A pesar de que se requiere de la adición continua y estequiometría de Fe (II) y H₂O₂.



- Oxidación electroquímica: En este proceso, la electricidad fluye a través de un reactor electroquímico de electrodos separados por un conductor iónico. El material electroquímico claramente es un importante parámetro de optimización de este proceso. Las reacciones de oxidación y reducción se llevan a cabo en la superficie de los electrodos en la interfaz electrodo-electrolito. El electrodo en el que se produce la oxidación se llama ánodo, mientras que la reacción de reducción se produce en el cátodo. Se han propuesto múltiples vías de reacción para la formación de radicales durante la oxidación electroquímica. Estudios recientes indican que la formación del $\bullet\text{OH}$ depende de las características químicas o electroquímicas del ánodo. La oxidación de $\bullet\text{OH}$ ocurre cuando se usan dióxido de estaño y óxido de iridio como ánodo, mientras que la oxidación directa por transferencia de electrones ocurre cuando se usa un ánodo de dióxido de plomo, además se reporta que la formación del radical $\bullet\text{OH}$ ocurre en la etapa inicial de O_2 evolucionando en los sitios de impurezas de carbono sin diamante de un electrodo de película fina de diamante. Su comercialización a escala de esta tecnología no es viable.
- Radiólisis gamma y tratamiento con haces de electrones: Estos procesos se basan en la generación de electrones altamente reactivos, iones radicales y radicales neutros por exposición a haces de partículas másicas u ondas electromagnética de alta energía. Se pueden utilizar rayos gama, rayos X y haces de electrones como Van de Graaf o lineales (LINAC). Se genera la especie reactiva, cuando el haz de electrones penetra en el agua y los electrones pierden su energía por colisión no elástica. Los compuestos pueden ser mineralizados o bien degradados a productos de menor peso molecular. No genera residuos u otros desechos que necesiten tratamiento posterior. Requiere alto consumo eléctrico y no es efectivo en concentraciones altas de contaminantes, lo que lo vuelve relativamente caro.
- Plasma no térmico: Se usan para el tratamiento de aire contaminado. Un plasma no térmico se genera por una descarga eléctrica o bombardeo a un gas de haz de electrones de alta energía. Los electrones de alta energía en el plasma no térmico reaccionan con el aire húmedo y/o con O_2 para la formación de radicales hidroxilos por:
 1. Conexión de electrones a H_2O_2 ,
 2. Disociación directa de H_2O por electrones,
 3. Disociación de H_2O por O_2 ,
 4. Disociación de H_2O por la excitación de átomos de oxígeno.No genera subproductos tóxicos, opera a presión y temperaturas cercanas al ambiente.
- Ultrasonido o Sonólisis: Usa ultrasonido de alta frecuencia (15 kHz hasta 1 MHz), lo que produce la cavitación que se refiere a la formación, crecimiento y colapso implosivo de cavidades llenas de gas (burbujas) o vapor en matriz líquida. Dentro de la burbuja se genera temperaturas que están alrededor de 5000 °C y presiones de 50MPa. Las condiciones extremas generadas durante la cavitación dan como resultado la formación del $\bullet\text{OH}$. La degradación ocurre a través de tres procesos:
 1. Reacciones de agua supercrítica,
 2. Pirolisis directa



3. Reacciones con radicales generados por la reacción térmica o por las reacciones en presencia de oxígeno.

La combustión se realiza dentro de las burbujas calientes colapsantes, la degradación se completa en breves tiempos (minutos a horas). La técnica es económicamente competitiva y simple.

II. Procesos fotoquímicos

Se basan en la proporción de energía a los compuestos químicos en forma de radiación ya sea por la luz solar o la radiación ultravioleta. Los fotones solares son absorbidos por un catalizador, generando una reacción que generalmente consiste en la generación de un par de electrón-hueco, que conlleva a nuevos procesos, principalmente de oxidación por la excitación de un semiconductor. Pueden ser utilizadas para generar síntesis tanto simples como complejas, pero el principal uso es destruir compuestos complejos que son difícilmente degradables. La eficiencia puede alterarse drásticamente en función del diseño del reactor. Estas tecnologías mediadas por luz no son adecuadas para procesar mezclas de sustancias de elevada absorptividad, con altos tenores de sólidos en suspensiones, ya que la eficiencia disminuye por la pérdida de luz, por dispersión y/o absorción competitiva.

- Fotólisis directa: Presenta una baja eficiencia en la degradación de compuestos orgánicos disueltos en agua en comparación de otros procesos. Diversas estructuras han sido degradadas y otros compuestos han sido transformados en derivados de menor toxicidad mediante su aplicación. No es una opción viable, solo en casos donde el rendimiento cuántico de los contaminantes tratados sea elevado.
- Fotólisis del agua con el ultravioleta al vacío (UUV): Aprovecha la irradiación a longitudes de onda menores a la UV-C (más bajas de 190 nm) y usa lámparas de Xe. La excitación bajo estas longitudes de onda conduce, a la ruptura homolítica de uniones químicas y pueden producir la degradación de la materia orgánica en fases condensadas y gaseosas. El uso más importante de esta tecnología es la del fotólisis del agua, que produce radicales hidroxilo y átomos de hidrogeno con rendimientos cuánticos dependientes de las longitudes de onda de irradiación. Los oxidantes y reductores generados pueden llevar a cabo simultáneamente reducciones y oxidaciones. Se utiliza en aguas y en corrientes de aire con alto contenido de humedad, para la obtención de agua ultrapura y para el tratamiento de compuestos difíciles de oxidar. La ventaja de esta tecnología es que no es necesario agregar agentes químicos y resulta un método competitivo y simple. A pesar de esto se requiere el suministro de oxígeno y el uso de material de cuarzo y la provisión de alta potencia.
- UV/H₂O₂: El clivaje de la molécula de H₂O₂ por fotones tiene un rendimiento cuántico casi unitario y produce casi cuantitativamente dos HO• por cada molécula de peróxido de hidrogeno. Se realiza usando lámparas de 254 nm, ya que la absorción del H₂O₂ es máxima en 220 nm. Además del peróxido otras especies pueden absorber los fotones. Si los contaminantes se fotolizan directamente, mejora la eficiencia del proceso de destrucción oxidativa. Este proceso es más eficiente en



un medio alcalino. El exceso de peróxido y con altas concentraciones de HO• tienen lugar con reacciones competitivas que producen un efecto inhibitorio para la degradación. Se debe determinar en cada caso la cantidad óptima de H₂O₂ para evitar un exceso que retardaría la degradación. Ofrece ventajas como la comercialización accesible del oxidante, técnicamente estable, no existen problemas de masa asociadas a gases. En contraste, se necesitan altas concentraciones de H₂O₂, el proceso no degrada alcanos fluorados o clorados.

- O₃/UV: La radiación UV sobre el ozono en agua produce H₂O₂ en forma cuantitativa. El peróxido de hidrógeno así generado se fotoliza a su vez generando radical hidroxilo y reacciona con el exceso de ozono, generando también radicales. Se trata de una combinación de UV/ H₂O₂ y O₃/ H₂O₂ pero la ventaja es que el ozono posee una absorptividad molar mayor que peróxido de hidrógeno y puede usarse para tratar altos fondos de absorción de UV. Su eficiencia es superior a la ozonización y fotólisis. Si la irradiación se produce a longitudes de onda menores que 310 nm, el método puede aprovechar la fotólisis de O₃, que produce una cantidad adicional de •OH y otros oxidantes, aumentando su eficiencia. Es el mejor método para el tratamiento de PCBs. En contraposición implica altos costos de capital y equipamiento adicional para la destrucción de ozono remanente.
- Fotofenton: A este proceso se le llama fotocatalisis homogénea, ya que la interacción de las especies capaces de absorber fotones (metales de transición, compuestos orgánicos, etc.), un sustrato o reactivo y la luz conducen a una modificación química en el sustrato. El reactivo Fenton como ya se mencionó anteriormente es un fuerte oxidante de compuestos orgánicos. Por otra parte, las velocidades de degradación tienen un significativo aumento al completarse el proceso con la radiación UV/visible. Convirtiéndose en un proceso catalítico ya que el ion Fe²⁺ oxidado a Fe³⁺ en reacción de Fenton, se reduce de nuevo por acción de la radiación con lo que se tiene un proceso fotocatalítico. Como ventaja es que este proceso es más sensible a la luz solar (longitud de onda de 580 nm), por lo que se aprovecha más la energía solar. Estudios revelan que se puede llegar a una mineralización completa. La desventaja es que requiere un agregado continuo de peróxido de hidrógeno y el mantenimiento de condiciones ácidas.

La fotocatalisis heterogénea forma parte de estas tecnologías, la cual se tratará con detenimiento, siendo la de mayor interés ya que ha tomado mucha fuerza durante los últimos años, debido a sus buenos resultados y a la facilidad de producción y utilización.

2.3 Fotocatalisis heterogénea

Se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante, bien sea ultravioleta o visible, por un sólido semiconductor (fotocatalizador heterogéneo). En la región interfacial entre el sólido excitado y la solución tiene lugar la reacción de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el fotocatalizador sufra cambios químicos. Se usa para la descontaminación o desinfección, pudiendo realizarse en diferentes medios: fase gaseosa, fase líquida o disoluciones acuosas. Este proceso se puede descomponer en 5 pasos independientes, como la catálisis heterogénea clásica:

1. Transferencia de los reactivos de la fase del fluido a la superficie,



2. Adsorción de al menos uno de los reactivos,
3. Reacción en la fase adsorbida,
4. Desorción del/de los producto/s,
5. Remoción de los productos en la región interfacial.

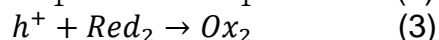
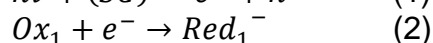
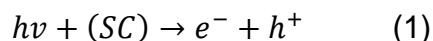
La única diferencia es el modo de activación del catalizador, siendo remplazada la activación térmica, que se da en la catálisis heterogénea convencional, por la activación fotónica. Sus características principales son: a) en solución se presenta más de una fase, ya que el semiconductor es sólido, b) Los reactantes y los productos en general son líquidos o gaseosos, c) Las reacciones ocurren en la interface del material.

2.3.1 Principio de la fotocatalisis heterogénea

Cuando un catalizador semiconductor es iluminado con fotones cuya energía es igual o superior a la energía del band gap o banda prohibida, ocurre una absorción de estos fotones y en el seno del catalizador excitado se crean pares de electrón-hueco, los cuales se disocian en fotoelectrones libres en la banda de conducción y fotohuecos en la banda de valencia. La excitación del semiconductor puede tener lugar en dos formas:

- Por excitación directa del semiconductor, de manera que éste es el que absorbe los fotones usados en el proceso.
- Por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones en el semiconductor).

El primer caso es el más general y de mayor aplicabilidad en la fotocatalisis heterogénea. Los pares de electrón-hueco tienen una vida media que está en el rango de los nanosegundos; en este lapso los electrones y huecos generados deben de migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas. Un electrón transferido hacia una molécula aceptora (Ox_1), produce una reacción de reducción de la misma; al mismo tiempo, un fotohuevo es transferido hacia la molécula donadora (Red_2), que se oxidara. Cada ion formado subsiguientemente reacciona para formar los intermediarios y los productos finales.



El flujo neto de electrones es nulo y el catalizador permanece inalterado. La excitación fotónica del catalizador aparece como el paso inicial de la activación de la totalidad del sistema catalítico. Los pares de electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con las especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa, formando un centro neutro. Teniendo lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula. Esta recombinación afecta a la actividad fotocatalítica reduciéndola. Como la excitación fotónica del catalizador aparece como primer paso de la activación del sistema de catálisis, se considera al fotón eficiente como un reactivo, ya que el flujo de fotones como una fase fluida especial, la *fase electromagnética*. La energía del fotón debe adecuarse a las propiedades absorbidas del catalizador, no a la de los reactivos, generando que el proceso de excitación pasa por el sólido no por los reactivos.

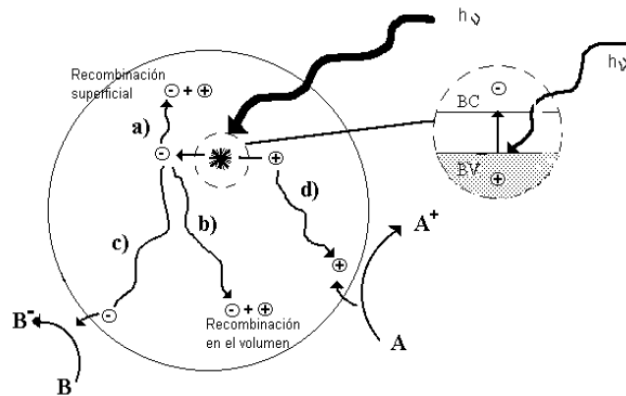


Figura 2. Proceso que ocurre en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación.

2.3.2 Catalizadores

En la interfaz, se genera una densidad local de carga diferente a la que se presenta en el seno de cada una, produciendo un campo eléctrico que actúa como el impulsor del proceso de transferencia de carga, generando la formación del radical hidroxilo que serán los encargados de destruir las moléculas de contaminantes. Existen materiales con propiedades idóneas para actuar como catalizadores y llevar a cabo las reacciones fotosensibilizadas. Lo que en este proceso interviene es un sólido semiconductor, ya que son materiales que aumentan la conductividad eléctrica cuando aumenta la temperatura. Entre las bandas se encuentran intervalos de energía, en los cuales no hay estados electrónicos permitidos, denominando cada uno de estos "banda de energía prohibida o band gap, las bandas que limitan este gap son la banda de valencia, de menor energía denominada HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), y la banda de conducción, de mayor energía, la cual es llamada LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

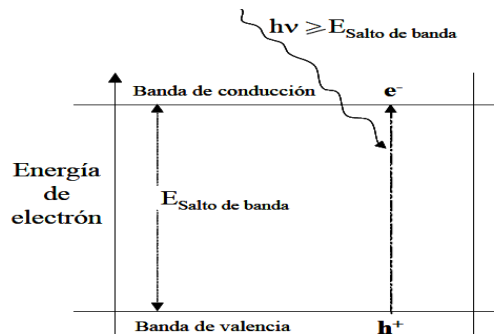


Figura 3. Diagrama energético de un semiconductor durante el proceso de fotoexcitación.

Los materiales semiconductores más utilizados como fotocatalizador son los óxidos o calcogenuros (sulfuros metálicos). Ya que cumplen las siguientes características:

- Los productos formados son los deseados.
- Permanece en un estado inalterado durante el proceso.
- Se genera una cantidad suficiente de pares de electrón-hueco



- La reacción es exotérmica, no almacenándose la energía de los fotones en los productos finales

La mayoría de estos materiales se pueden excitar con la luz de no muy alta energía, con una ventaja adicional y es que se pueden absorber gran parte de la radiación del espectro solar que llega a la superficie de tierra. En la tabla 7, se muestra un cuadro comparativo de algunos semiconductores, mostrando su banda prohibida y la longitud de onda en la cual absorben la mayor eficacia.

Tabla 7. Semiconductores utilizados como catalizadores en procesos fotocatalíticos.

Compuesto	Energía de salto de banda (eV)	Longitud de onda (nm)
BaTiO ₃	3.3	375
CdO	2.1	590
CdS	2.5	497
CdSe	1.7	730
Fe ₂ O ₃	2.2	565
GaAs	1.4	887
GaP	2.3	540
SnO ₂	3.9	318
SrTiO ₃	3.4	365
TiO ₂	3.2	387
WO ₃	2.8	443
ZnO	3.2	390
ZnS	3.7	336

Fuente: Solar Safe Water

Estos materiales son económicamente asequibles, fácilmente sintetizados, además muchos de ellos participan en procesos químicos en la naturaleza.

Los materiales han sido probados, encontrándose que el TiO₂ es el fotocatalizador con el que se han obtenido mejores resultados. Solo el dióxido de zinc (ZnO) es tan activo como el TiO₂, pero la gran estabilidad de éste frente a la acción química y la fotocorrosión, así como su bajo costo e inocuidad, han determinado este sólido como el más idóneo. Además, tiene una ventaja adicional de poder utilizar la radiación UV solar, eliminando las lámparas UV (que aumentan el costo de este proceso), teniendo una longitud de 387 nm suficiente energía para producir la excitación fotónica del catalizado.

3. Manufactura aditiva

La manufactura aditiva es lo opuesto a la mayoría de los procesos convencionales de manufactura como la fundición, forja, estampado, moldeo por inyección, etc. siendo procesos generalmente por sustracción de material. En la manufactura aditiva se crean diseños en 3D adicionando material. En 1984 Charles Hull patentó el primer proceso de impresión 3D conocido como Estereolitografía (SLA). Este sistema enfoca una fuente de luz ultravioleta (UV) sobre un baño de polímero líquido endurecible por UV, el polímero solidifica a la exposición de la luz ultravioleta, formando el diseño 3D adicionando cada capa trazada por UV a otra capa. Hull fue el primero en crear un sistema de prototipo rápido a partir de un diseño en un archivo CAD. Para el año de 1986 creó la primera compañía de impresoras 3D.



3.1 Definición

La Sociedad Americana para Pruebas y Materiales cuyas siglas en inglés son ASTM (American Society for Testing Materials) define la manufactura aditiva como “Proceso de unión de materiales para crear objetos a partir de datos de un modelo 3D, generalmente capa sobre capa, a diferencia de los métodos de manufactura sustractivas”. Usualmente suelen usar como sinónimo de manufactura aditiva el término de impresión en 3D, particularmente relacionado con máquinas de bajo costo y capacidad generalizada. La terminología de Impresión en 3D por la ASTM es “la fabricación de objetos mediante la deposición de un material usando un cabezal de impresión, boquilla u otra tecnología de impresión”. La manufactura aditiva se distingue de otros procesos de manufactura por hacer deposición de material sin el uso de preformas o moldes como los procesos conformativos y sin sustraer material como las manufacturas sustractivas.

3.2 Clasificación

Los procesos de manufactura aditiva han sido agrupados por la ASTM en siete categorías lo que permite agrupar las diferentes tecnologías y equipos usados en manufactura aditiva de acuerdo a sus semejanzas en el proceso.

1. *Binder jetting (Rocío de material)*.

Es un proceso de manufactura aditiva en el cual un agente líquido adhesivo se deposita selectivamente para unir materiales en polvo. Utiliza un cabezal de impresión con múltiples boquillas que deposita el agente adhesivo sobre una cama de polvo capa a capa, no necesita material de soporte. El color de los modelos 3D es a través del material aglutinante. El material de construcción puede ser metal, arena para fundición, plásticos, aceros inoxidables y vidrio.

2. *Directed energy deposition (Deposición por energía dirigida)*.

Es el proceso de manufactura aditiva en el cual se enfoca energía térmica y se usa para fusionar materiales al ser derretidos a medida que se depositan. El equipo de deposición de energía dirigida consta de una boquilla en un eje múltiple que deposita el material fundido por un láser, haz de electrones o arco de plasma. Se emplean materiales como polímeros, cerámicos y principalmente metales.

3. *Material extrusion (Extrusión de material)*.

Se define como un proceso de manufactura aditiva en que material se dispensa selectivamente a través de una boquilla u orificio. La boquilla o la plataforma se pueden desplazar horizontalmente o verticalmente, después se deposita una nueva capa del material y la siguiente capa es extruida para adherirse a la capa anterior. Requiere de una base de soporte. El rango de materiales que procesa son polímeros termoplásticos, polímeros bioabsorbibles e hidrogeles, cerámicos y metálicos.

4. *Material jetting (Rociado de material)*.

Es un proceso de manufactura aditiva en el que gotitas del material de construcción son depositadas selectivamente. Los equipos de este proceso inyectan el material en una base de soporte y son solidificados con rayos UV. Utilizan varias boquillas incrementando la velocidad y la inyección de diversos materiales. Los materiales empleados son fotopolímeros, ceras, metales y cerámicos.

5. *Powder bed fusión (Fusión con cama en polvo)*.



Es el proceso de manufactura aditiva en que energía térmica fusiona selectivamente las regiones de una cama de polvo. La fuente de energía térmica es un láser o haz de electrones, el material en polvo es depositado capa por capa mediante rodillos o cuchilla. Existen 4 mecanismos de fusión: Sinterizado de Estado Sólido, Unión Química Inducida, Sinterizado en Fase Líquida y Fusión Completa. Los materiales utilizados son polímeros, metales, cerámicos y materiales compuestos.

6. *Sheet lamination (Laminación de hoja)*. Es un proceso de manufactura aditiva en el que hojas de material son unidas para formar un objeto. La adhesión de las láminas es con el uso de agentes adhesivos, soldadura por ultrasónico, procesos térmicos y mecánicos. El proceso combina el uso de CNC (Control Numérico Computarizado) para realizar un maquinado adicional y lograr la geometría deseada. Los materiales empleados son hojas de metal, material cerámico, PVC, papel y materiales compuestos.

7. *Vat photopolymerization (Fotopolimerización en tanque)*.

Es un proceso de manufactura aditiva en el que el fotopolímero líquido en un tanque se cura selectivamente mediante foto polimerización activada por luz. La fuente de luz irradiada es un láser UV que cura la resina, al solidificar una capa la plataforma asciende con cada capa nueva que se crea. Este proceso crea objetos con alta resolución y buen acabado. El material usado es una resina de fotopolímero líquido.

3.3 Consideraciones en la extrusión de material

Existe una serie de consideraciones clave aplicables a cualquier sistema basado en extrusión de material, estos son los siguientes:

- Carga de material. El sistema posee una cámara desde la que se extruye el material. Ya sea que sea precargada con material o continua, siendo esta última más útil.
- Características del material. El material puede estar en forma de una solución o pasta que se solidificará posterior a la extrusión. Fluidos viscosos, de fluencia lenta, etc. son muy difíciles de predecir, dificultando el inicio y la detención precisa del flujo.
- Boquilla. La boquilla de extrusión determina la forma y el tamaño del filamento extruido. Un diámetro grande permite que el material fluya con mayor rapidez, pero es menor la precisión al comparar con el dibujo CAD. El flujo másico a través de una boquilla está en relación con la presión, la geometría de la boquilla y la viscosidad del material.
- Secado. La gravedad y tensión superficial, pueden cambiar la forma del material, mientras que los efectos de enfriamiento y secado pueden variar el tamaño final.
- Trazado. Los sistemas basados en extrusión usan una plataforma que se mueve en la dirección vertical para permitir la formación de capas individuales. El cabezal de extrusión se transporta normalmente en un sistema de trazado que permite el movimiento en el plano horizontal, este trazado debe coordinarse con la velocidad de extrusión para garantizar una deposición suave y consistente.

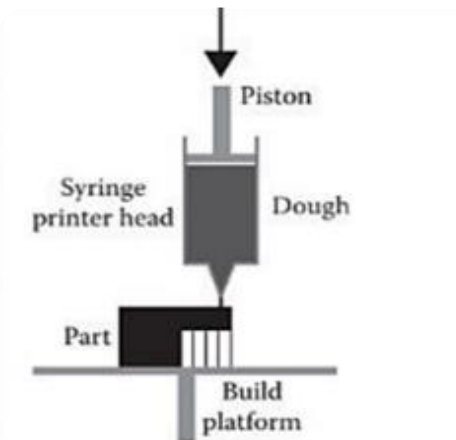


Figura 4. Esquema de Proceso de manufactura aditiva por extrusión de material.

Los factores anteriores son considerados para la construcción de modelos 3D por extrusión de material como los llamados andamios (scaffolds), cuya arquitectura consiste en trazar líneas separadas que van dando una macro porosidad específica para lograr hacer andamios con la mayor porosidad y lo más fuerte posible. Los patrones de trazado pueden variar por lo que la geometría más efectiva no se ha establecido aun, en muchos estudios basta un patrón de cruce ortogonal simple de 0° y 90°.

3.4 Ventajas y retos de la manufactura aditiva

La manufactura aditiva tiene ventajas que la distinguen sobre los procesos de manufactura convencional. En cuanto a diseño la manufactura aditiva permite crear cualquier geometría, se tiene un diseño libre sin restricciones en geometría o ensamble, lo cual hace versátil el diseño a cualquier cambio y optimiza el modelo 3D haciéndolo incluso más ligero y fuerte que con otros procesos de manufactura. Por lo general la manufactura aditiva no requiere de otras herramientas o maquinarias, a diferencia de los procesos ya conocidos de manufactura que se combinan, donde se inicia con un proceso y se termina usando otra herramienta. Sin embargo, aún se trabaja en el terminado superficial, en ocasiones es requerido un post proceso para darle el acabado a la pieza. Con la manufactura aditiva se tiene gran ahorro de material comparado con los procesos de manufactura de desbaste. En contraste, la manufactura aditiva tiene mejoras por hacer en términos de costo, no es adecuada para fabricación en gran volumen, por lo que se tiene que tomar en cuenta que los tiempos de manufactura son largos, los materiales actualmente usados son específicos de cada equipo o impresora 3D, lo que los hace caros.

3.5 Medios 3D de TiO₂ usados en fotocatalisis

➤ Medio 3D fotocatalítico para descontaminación de agua de pesticidas.

Elatmani y colaboradores (Elatmani, et al., 2018) desarrollaron un medio macroporoso fotocatalítico en 3D, para descontaminación de agua de contaminantes, mediante el uso de una espuma metálica reticulada de aluminio con alta porosidad de 95% como medio de soporte para el fotocatalizador con 100 mg de TiO₂ P-25 en el sol-gel. El contaminante examinado fue el fungicida de amplio espectro pirimetanil. Para su

elaboración la superficie metálica se trató químicamente con un fluoruro de hidrógeno al 5%, colocando después sílice mediante el método de sol-gel, logrando una superficie favorable para la adhesión de la deposición de TiO₂. La tasa promedio de recubrimiento para el medio metálico fue de 40±3%, siendo mayor en comparación con medios industriales que no supera el 20%. La degradación de la capa de recubrimiento, por las mediciones de masa, fue <5%. En las pruebas de fotodegradación se analizaron cuatro concentraciones de pesticida: 1x10⁻⁴ mol/L; 0.10⁻⁴ mol/L; 0.5x10⁻⁴ mol/L y 0.25x10⁻⁴ mol/L. Se analizaron muestras que se extrajeron periódicamente y filtraron con un filtro de PTFE (Politetrafluoroetileno) de 0.45 μm, mediante cromatografía líquida de alta presión. Para todas las concentraciones probadas, 5 h fueron suficientes para la eliminación total del pesticida probado.

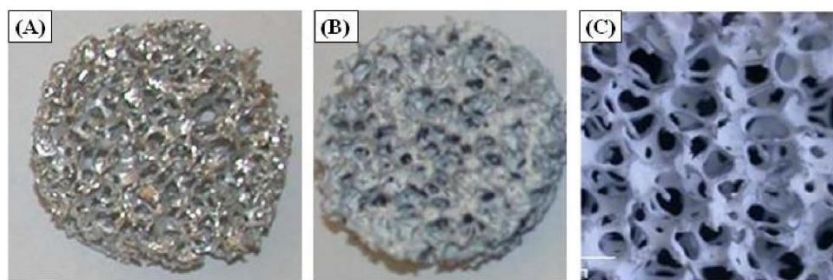


Figura 5. Espuma reticulada antes (A) y después (B, C) de la deposición de TiO₂.

- *Las propiedades químicas, mecánicas y físicas de los materiales impresos en 3D compuestos de nanocompuestos de TiO₂-ABS.*

En el trabajo publicado en el año 2016 se muestra el desarrollo de los filamentos de TiO₂-ABS, para su aplicación en la impresión en 3D. Se utilizó la rodamina 6 G, compuesto orgánica heterocíclica, para su degradación. Para la elaboración de las impresiones, se realizaron las mezclas de ABS y TiO₂ (0, 1, 5 y 10% de TiO₂ en peso seco) se suspendieron y dispersaron en acetona durante varias horas a 35 °C en un sonicador. Las muestras dispersadas se fundieron con solvente en sartenes de aluminio con revestimiento de teflón. Las películas se cortaron en cuadrados pequeños y se extruyeron con un mezclador de doble tornillo. Estos filamentos se cortaron en trozos pequeños utilizando un cortador de alambre y se extruyeron en un filamento de 1.75 mm de ancho. Se realizaron dos diferentes formas de imprimir los filamentos, los cuales fueron los huesos de perro y cilindros. Durante este experimento que duro 6 horas, el polímero de la pieza en 3D, tuvo una degradación mínima. Este análisis de la degradación de la rodamina 6G caracteriza la actividad química y catalítica de un material que se produjo utilizando una impresora 3D.

4. Acesulfame-K

4.1 Historia

El ACE fue descubierto accidentalmente en 1967 por el investigador de Hoechst, Karl Clauss al reaccionar butino con fluorosulfonyl isocianato y notar el sabor dulce de la sustancia. Para 1988 este edulcorante artificial fue aprobado por la FDA (Food and Drugs Administration) para su uso en bebidas y como endulzante de mesa. Finalmente,

en el año 2003 la FDA permitió el uso de ACE para la elaboración de comida excepto en carne y pollo. La ingesta diaria aceptada es de 15 mg/kg.

4.2 Propiedades fisicoquímicas

El ACE cuya fórmula química es C₄H₄KNO₄S, también es conocido como sal potásica de 6-metil-1, 2,3 oxatiazin-4(3H)-ona-2,2-dióxido, es 200 veces más dulce que el azúcar.

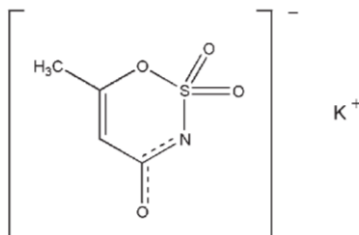


Figura 6. Estructura química de la molécula de ACE.

Es un polvo sólido de color blanco inodoro que no contiene calorías ni es metabolizado por lo que se excreta sin cambio alguno, con un pH entre 5.5-7.5. Posee un peso molecular de 201.24 g/mol con densidad aparente de 1.81 g/cm³ y punto de fusión > 200°C. Su solubilidad en agua a 0°C es 150 g/l, a 20 °C es 270 g/l y a 100 °C es 1300 g/l.

4.3 Aplicaciones

El ACE puede ser encontrado en bebidas principalmente en aquellas de bajo nivel calórico, presenta buena estabilidad en bebidas carbonatadas de pH bajo. Además, tiene un mejor sabor dulce y viscosidad ligeramente más alta las mezclas realizadas con este compuesto en comparación con otros edulcorantes usados individualmente. Es usado en diversas mercancías comestibles principalmente para dar mayor intensidad de dulzor a los alcoholes de azúcar de productos como cereales, productos de panadería, gomas de mascar, dulces, jaleas, fruta enlatada, entre otros. En lácteos tiene la ventaja de no degradarse por las bacterias del ácido láctico y otros microorganismos utilizados en la producción de leche fermentada. Por otra parte, en lácteos no fermentados cuya producción requiere procesos de calentamiento puede ser utilizado solo o en combinación con otros edulcorantes termoestables como ciclamato o sucralosa. La industria farmacéutica manipula el ACE para mitigar el sabor amargo de medicamentos tanto en sus presentaciones de pastillas, tabletas masticables, tabletas efervescentes y líquidos. Los artículos de higiene bucal son endulzados con ACE para enmascarar el sabor de los surfactantes. No tiene influencia en la textura de los dentífricos y por su solubilidad tanto en agua como en mezclas de alcohol se usa en enjuague bucal.

4.4 Toxicología

Estudios citogenéticos en ratones que han ingerido ACE, indicaron que dosis administradas mayores de 60 mg/kg de peso corporal en ratones el ACE resulta clastogénico y genotóxico. Dichos resultados demuestran que, en función de la dosis el edulcorante interactúa con el ADN produciendo daño genético. Además de presentarse

tumores tiroideos en ratas. En humanos se han presentado como manifestaciones tóxicas, dolores de cabeza, es considerado genotóxico y clastogénico en altas dosis.

4.5 Degradación de ACE en agua

Recientemente se han realizado estudios para degradar ACE en agua por diversos métodos que incluyen su fotodegradación, electro-oxidación y biodegradación entre otros. Los resultados y datos generales de estos estudios se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 8. Antecedentes en la degradación de Acesulfame-K.

Proceso	Solvente	Concentración inicial	Condiciones	Degradación %	Tiempo de degradación	Referencia
Fotólisis	Agua Destilada	5 x 10 ⁻⁵ M	Luz: UV-A 6.45 mW/cm ² , UV-B 1.47 mW/cm ² pH: 3, 6, 9 y 12	ND	20 min	(Coiffard, 1999)
Fotólisis	Agua ultrapura, agua superficial y agua tratada	1 µg/l a 1g/l	Luz: UV pH: 5 a 11	Agua ultrapura: 34% - 37% Agua superficial: 19% - 28% Agua tratada: 27% ± 6%	≤ 60 min	(Scheurer, 2014)
Fotólisis y biodegradación	Agua desionizada	100 µg/l	Luz: natural y simulador solar pH: 4, 7, 8 y 9	Luz natural: Fotólisis <7% Hidrólisis <10% Biodegradación <10% Simulación solar < 10% Pt: 72% en 120 min	30 días luz natural 7 días en simulador solar	(Gan, 2014)
Electrolisis	Electrolito	100 mg/l	Electrodos Pt, PbO ₂ y BDD	PbO ₂ : 100% en 90 min BDD: 100% en 30 min	≤120 min	(Punturat, 2016)
Fotólisis	Agua desionizada	220 ng/L	Luz: simulador solar y UVA	Simulación solar: 12-19% UVA: ND	168 h en simulador solar UVA: ND	(Noora Perkola, 2016)
UVA/S ₂ O ₈ /Fe ²⁺ UVA/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	Agua ultrapura, agua subterránea y agua residual	75 µM	Luz: UVA pH: 3, 7.75 y 7.20 S ₂ O ₈ : 150-750 µM Fe ²⁺ : 75 µM H ₂ O ₂ : 150-750 µM	Agua ultrapura: 100% Agua superficial: 4.8-7.7% Agua tratada: 4.8-7.7%	UVA/S ₂ O ₈ /Fe ²⁺ : 30-45 minutos UVA/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ : 10-30 minutos	(Eneliis Kattel, 2017)
Biodegradación	Agua residual	20-80 µg/l 0.11-0.57 µg/l	Lodo activado Filtración de arena	39% 70%	ND ND	(Sandro Castronovo, 2017)



Fotocatalisis Heterogénea	Agua ultrapura Millipore	10 mg/l 1 g/l	Luz: UV TiO ₂ -SG1 TiO ₂ -SG2 TiO ₂ -P25	100%	30 minutos	(M.J. Lopez-Muñoz, 2018)
---------------------------	--------------------------	------------------	--	------	------------	--------------------------

ND: No disponible. Fuente: Propia

En la siguiente tabla se encuentran los productos que se han identificado al degradar ACE por medio de la técnica de fotocatalisis que se reporta en la literatura de acuerdo a (Adela Jing Li, 2016).

Tabla 9. Información de los productos de transformación de Acesulfame-K.

No.	Formula química [M_H] ⁻	RT (min)	m/z experimental [M_H] ⁻	m/z exacto [M_H] ⁻	Error de masa Δppm
1	(H2NO3S) ⁻	2.615	95.9759	95.9761	2.1
2	(C3H6NO3S) ⁻	2.529	136.0074	136.0074	0.0
3	(C2H2NO5S) ⁻	2.612	151.9660	151.9659	-0.7
4	(C2H2NO6S) ⁻	3.638	167.9608	167.9608	0.0
5	(C2H4NO6S) ⁻	2.596	169.9768	169.9765	-1.8
6	(C4H6NO5S) ⁻	2.899	179.9975	179.9972	-1.7
7	(C4H4NO6S) ⁻	2.660	193.9769	193.9765	-2.1
8	(C4H6NO6S) ⁻	3.025	195.9923	195.9921	-1.0
9	(C4H6NO7S) ⁻	2.654	211.9871	211.9870	-0.5
10	(C4H4NO8S) ⁻	N.A.	N.A.	225.9663	N.A.
11	(C3H5O4S) ⁻	2.881	136.9914	136.9914	0.0
12	(C2H4NO5S) ⁻	2.656	153.9819	153.9816	-2.0
13	(C3H6NO5S) ⁻	2.696	167.9973	167.9972	-0.6
14	(C4H5N2O5S) ⁻	3.006	192.9927	192.9925	-1.0
15	(C4H8NO6S2) ⁻	2.973	229.9804	229.9799	-2.2
16	(C4H8NO8S) ⁻	2.637	229.9980	229.9976	1.74

RT: Tiempo de retención; N.A.: No disponible.

Los estudios que se han realizado para la degradación de ACE en su mayoría son por medio de fotólisis. Pero la eficiencia de esta no es la esperada, ya que el rango de tiempo es mayor al ser hasta días, semanas o meses. Llegando solo a un porcentaje de degradación del 10%. En otros casos se tuvo que combinar la fotólisis con otras técnicas de degradación como lo son la biodegradación o la adición de otros compuestos químicos para modificar su pH. Sin embargo, en ninguno de estos casos se llega a utilizar la manufactura aditiva para la eliminación del ACE, dando lugar a un amplio campo de estudio.

5. Desarrollo experimental

El modelo 3D se desarrolló acoplado un equipo CNC y un dosificador para extraer el material catalizador a base TiO₂. Para estudiar su eficiencia en la degradación de

contaminantes en agua por medio de fotocatalisis heterogénea, se utilizó ACE y agua desionizada como solvente.

5.1 Reactivos

Como contaminante emergente de estudio se manejó el edulcorante artificial ACE de la marca Sigma-Aldrich en estado sólido como un polvo blanco. La pureza del reactivo es $\geq 99\%$ con densidad de 1,100 – 1,300 Kg/m³ y un pH de 6.5 – 7.5 a 10 g/l a 20 °C. Por otra parte se utilizó TiO₂ de la marca Degussa (Evonik) conocido como Aeroxide TiO₂ P25, cuya composición típica es 70% anatasa, 30% rutilo en su contenido de fase amorfa es baja. El tipo P25 tienen una actividad fotocatalítica similar a las partículas puras aisladas que funcionan como fotocatalizadores. El Aeroxide TiO₂ P25 tiene un área superficial de 35-65 m²/g y un tamaño de partícula de 30 nm. Posee muy buena estabilidad térmica y química, con excelente eficiencia catalítica y fotocatalítica además de ser fotoactivo bajo radiación UV-B.

Tabla 10. Características físico químicas de Aeroxide TiO₂ P25.

Propiedades	Unidades	Valor
Área superficial específica	m ² /g	35 - 65
pH		3.5 - 4.5
Densidad	g/l	100 - 180
TiO ₂	%	≥ 99.50
Al ₂ O ₃	%	≤ 0.300
SiO ₂	%	≤ 0.200
Fe ₂ O ₃	%	≤ 0.010
HCl	%	≤ 0.300

Fuente: Evonik, Información de producto.

El laboratorio cuenta con una planta desionizadora la cual remueve iones del agua que se emplea tanto para preparar la pasta para la creación del modelo 3D así como para las soluciones que contienen el contaminante a degradar.

5.2 Equipos

Los utilizados se pueden dividir en 2 grupos, que comprenden la extrusión del modelo 3D fotocatalítico y los equipos utilizados en el análisis de la degradación fotocatalítica del contaminante emergente.

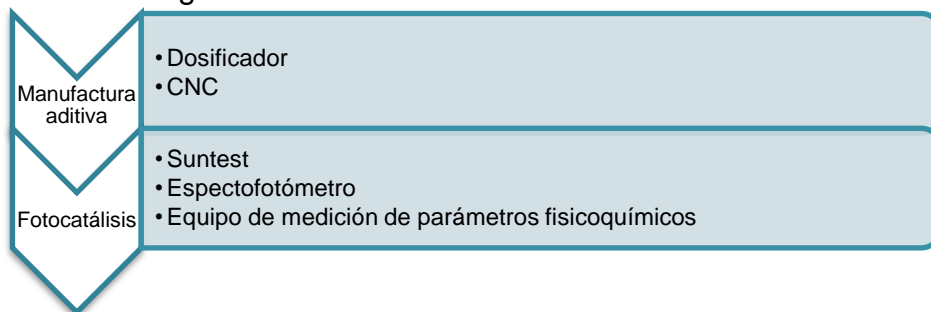


Figura 7. Listado general de equipos empleados.

Se acopló un equipo de Control Numérico por Computadora (CNC) y un dosificador. Por otro lado, para la comprobación de la degradación de ACE se tomaron en cuenta

diferentes parámetros los cuales fueron: absorbancia, oxígeno disuelto, conductividad, pH, temperatura y potencial de reducción de oxidación.

5.2.1 Dosificador

Se manejó como máquina extrusora un dosificador modelo 410 series de la marca kd Scientific. Las especificaciones técnicas principales del dosificador se ilustran en la siguiente tabla.

Tabla 11. Especificaciones técnicas de dosificador.

Tamaño de jeringa	10 microlitros a 140 mililitros
Fuerza lineal nominal	> 100 libras
Rango de flujo	5,746 μ l / h a 147,067 ml / min.
Dimensiones H x W x D	15 x 28 x 24 cm (6 x 11 x 9.5 in)
Peso	6.4 kg (14 lbs)
Mecanismo	Motor paso a paso controlado por microprocesador 1/2 - 1/16 micro paso, conduciendo un husillo a través de un cinturón y mecanismo de transmisión de la polea.

Fuente: Manual de usuario de equipo dosificador modelo 410 series.

Como boquilla se utilizó un catéter recto Surfash 20 G x 1/4" marca Terumo con las siguientes dimensiones: 32 mm de longitud, 0.80 mm de diámetro interno y cuyo material es Poliuretano + BaSO₄.

5.2.2 Equipo de Control Numérico Computarizado

El código de las piezas 3D fue cargado en el software CNC MACH 3 Cotroller que a su vez envió las instrucciones a un mini enrutador CNC Desktop XR-100. El mini enrutador es una fresadora vertical compuesto por tres ejes de control (x, y, z) y con una velocidad máxima permitida del motor de 1000 rpm para paso a paso.

5.2.3 Simulador solar

El equipo utilizado fue el Suntest XLS+ de la marca Atlas, se utiliza para verificar los cambios de propiedad de los materiales y productos causados por la luz solar. Es un simulador de la radiación o luz solar teniendo según el sol de referencia CIE85, con una interfaz de usuario de pantalla táctil fácil de usar, un sensor de temperatura estándar negro (BST), control automático de la irradiancia para diversas necesidades de prueba y visualización de mensaje de diagnóstico.

Tabla 12. Especificación técnica de Suntest XLS+

Área de exposición	39 x 30 cm (1170 cm ²).
Una lámpara de xenón	Refrigerada por aire de 1700 W
Rango de irradiancia	30-65 W/m ² (300-4000 nm); 250-765 W/m ² (300-800 nm)
Rango de BST	45-100 °C
Área de exposición horizontal	1170 cm ²

Fuente: Manual de usuario de equipo Suntest XLS+.

5.2.4 Espectrofotómetro

El espectrofotómetro UV-Visible UV-1280 de usos múltiples de la marca Shimadzu, ofrece un escaneo de longitud de onda de 190-1100 nm. Viene equipado con una gama de programas los cuales van desde mediciones fotométricas, espectrales y cinéticas hasta ADN/proteína y cuantificación multicomponente de alto nivel. Para la

experimentación se utilizó el modo “Espectro” donde se registra un espectro de absorbancia y % de transmitancia de muestra usando escaneo de longitud de onda. Los análisis repetidos le permiten seguir los cambios de muestra a lo largo del tiempo. Este modo también le permite medir la energía de la fuente de luz usando su único haz. Los espectros medidos se almacenaron en archivos en la memoria de la unidad principal.

5.2.5 Equipos de medición de parámetros durante la fotocatalisis

Se midieron diferentes parámetros los cuales fueron: oxígeno disuelto (DO), pH, potencial de reducción de oxidación (OPR) en mV, conductividad y temperatura. Para la determinación del DO se utilizó el equipo HI5421 de la marca HANNA, la cual tiene diferentes modos de medición los cuales son DO, BOD, OUR, SOUR y temperatura.

Tabla 13. Especificaciones en modo DO

Rango	0.00 a 90.00 ppm, mg/L / 0.0 to 600.0 % saturación
Resolución	0.01 ppm, mg/L / 0.1 % saturación
Precisión	±1.5 % de lectura ±1

Fuente: Manual de usuario de equipo HI5421.

Para la medición de pH y potencial de reducción de oxidación (OPR), se utilizó el pH-metro Multi 9310 de la marca WTW ofreciendo mediciones de forma rápida y fidedigna, para los campos de aplicación de máxima comodidad de empleo, confiabilidad y seguridad de medición.

Tabla 14. Especificaciones en el pH y OPR

pH	Rango	-2 a 20.001
	Resolución	0.1, 0.01, 0.001
	Precisión	± 0.005
OPR (mV)	Rango	± 1200
	Resolución	0.1 mV
	Precisión	± 0.3 o 0.05% de lectura

Fuente: Manual de usuario de equipo pH-metro Multi 9310.

Las mediciones de la conductividad y temperatura se realizaron con el equipo HI5521 y HI5522 de la marca HANNA, el cual ofrece distintos parámetros medibles, dentro de sus características se encuentra el período de muestreo seleccionable para el registro automático, la calibración de conductividad estándar automática o personalizada en hasta cuatro puntos, calibración de desplazamiento de la sonda y su detector automático de conductividad.

Tabla 15. Especificaciones en la conductividad y temperatura

Conductividad	Rango	0.000 a 9.999 μ S/cm de 10.00 a 99.99 μ S/cm de 100.0 a 999.9 μ S/cm
	Resolución	0.001 μ S/cm 0.01 μ S/cm 0.1 μ S/cm
	Precisión	±1% de lectura (±0.01 μ S/cm)
	Constante de la célula	Entre 0.0500 y 200.0
	Tipo de célula	2, 4 células
Temperatura	Rango	-20 a 120 °C
	Resolución	0.1° C
	Precisión	± 0.2 °C

Fuente: Manual de usuario de equipo HI5521 & HI5522.

5.3 Metodología experimental

5.3.1 Diseño de modelos 3D

Los modelos 3D fueron programados en código G indicando los pasos a seguir por el CNC fresadora (ver Fig. 8). El lenguaje de programación tuvo que considerar algunas limitaciones del conjunto de equipos adaptados para funcionar como equipo de manufactura aditiva por extrusión de material, las cuales fueron las siguientes:

- El filamento extruido fue continuo.
- La velocidad de alimentación dependía de la viscosidad de la pasta.
- Se consideró el diámetro del reactor de 2 cm para dimensionar el dibujo.
- El paso en eje Z fue cada 0.7 mm.
- En este caso, la compensación por diámetro de herramienta no se usó, por lo que el modelo final tenía las esquinas curvadas.

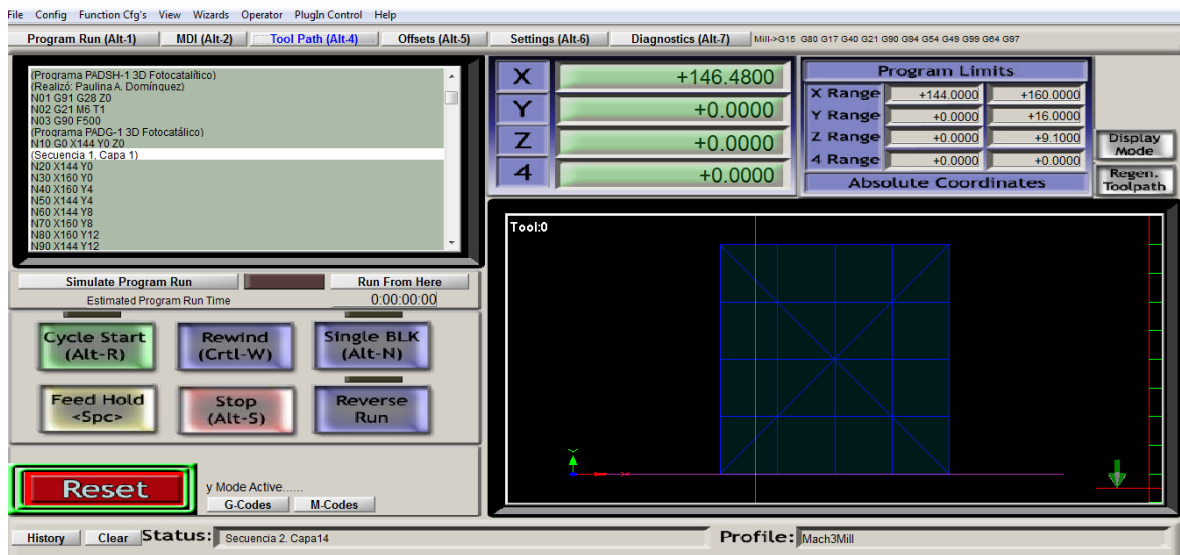


Figura 8. Modelo 1-PADSH (vista x, y) en Mach 3.

La pieza 1-PADSH 3D fabricada tenía una geometría cuadrada hecha con 14 capas en 02:36 min. En la figura 9 se muestra el principal código G utilizado, compuesto de 6 secuencias distintas que se repiten hasta completar el total de las capas. El plano CAD se muestra en la figura 10.

(Realizó: Paulina A. Domínguez)	N310 X152 Y0	X152 Y16	X144 Y12
N01 G91 G28 Z0	N320 X152 Y16	X152 Y0	X160 Y12
N02 G21 M6 T1	N330 X156 Y16	X148 Y0	X160 Y8
N03 G90 F500	N340 X156 Y0	X148 Y16	X144 Y8
(Programa PADG-13D Fotocatalítico)	N350 X160 Y0	X144 Y16	X144 Y4
N10 G0 X144 Y0 Z0	N360 X160 Y16	X144 Y0	X160 Y4
(Secuencia 1, Capa 1)	N370 G1 Z2.8	G1 Z5.6	X160 Y0



N20 X144 Y0	(Secuencia 5, Capa5)	(Secuencia 3, Capa9)	X144 Y0
N30 X160 Y0	N380 X144 Y16	X160 Y16	G1Z7.7
N40 X160 Y4	N390 X144 Y12	(Secuencia 2, Capa8)	(Secuencia 6, Capa12)
N50 X144 Y4	N400 X160 Y12	X160 Y0	X144 Y16
N60 X144 Y8	N410 X160 Y8	X156 Y0	X160 Y0
N70 X160 Y8	N420 X144 Y8	X156 Y16	X160 Y16
N80 X160 Y12	N430 X144 Y4	X152 Y16	X144 Y0
N90 X144 Y12	N440 X160 Y4	X152 Y0	G1Z8.4
N100 X144 Y16	N450 X160 Y0	X148 Y0	(Secuencia 1, Capa13)
N110 X160 Y16	N460 X144 Y0	X148 Y16	X160 Y0
N120 G1Z0.7	N470 G1Z3.5	X144 Y16	X160 Y4
(Secuencia 2, Capa 2)	(Secuencia 6, Capa6)	X144 Y0	X144 Y4
N130 X160 Y0	N480 X144 Y16	G1Z5.6	X144 Y8
N140 X156 Y0	N490 X160 Y0	(Secuencia 3, Capa9)	X160 Y8
N150 X156 Y16	N500 X160 Y16	X160 Y16	X160 Y12
N160 X152 Y16	N510 X144 Y0	X144 Y16	X144 Y12
N170 X152 Y0	N520 G1Z4.2	X160 Y0	X144 Y16
N180 X148 Y0	(Secuencia 1, Capa7)	X144 Y0	X160 Y16
N190 X148 Y16	X160 Y0	G1Z6.3	G1Z9.1
N200 X144 Y16	X160 Y4	(Secuencia 4, Capa10)	(Secuencia 2, Capa14)
N210 X144 Y0	X144 Y4	X144 Y16	X160 Y0
N220 G1Z1.4	X144 Y8	X148 Y16	X156 Y0
(Secuencia 3, Capa 3)	X160 Y8	X148 Y0	X156 Y16
N230 X160 Y16	X160 Y12	X152 Y0	X152 Y16
N240 X144 Y16	X144 Y12	X152 Y16	X152 Y0
N250 X160 Y0	X144 Y16	X156 Y16	X148 Y0
N260 X144 Y0	X160 Y16	X156 Y0	X148 Y16
N270 G1Z2.1	G1Z4.9	X160 Y0	X144 Y16
(Secuencia 4, Capa 4)	(Secuencia 2, Capa8)	X160 Y16	X144 Y0
N280 X144 Y16	X160 Y0	G1Z7	M30
N290 X148 Y16	X156 Y0	(Secuencia 5, Capa11)	

Figura 9. Código G de modelo 3D fotocatalítico.

Las medidas con las que se realizó el modelo 3D fue de 1.6 cm por lado y el diámetro de hilo de 0.8 milímetros, con una altura de 1.12 centímetros y un área de 3.19E-03 m². Siendo estas las medidas ideales de la pieza 3D.



Figura 10. CAD de modelo 3D fotocatalítico.

5.3.2 Manufactura de modelos 3D

La elaboración de las piezas sólidas fotocatalíticas se siguió conforme al procedimiento descrito en la solicitud de patente denominada "Piezas fotocatalíticas de TiO_2 y procesos para su elaboración" con registro ante el Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (IMPI) número MX/a/2018/010703 desarrollada por Méndez-Arriaga F. y colaboradores en 2018. Para elaborar la pasta base del catalizador 3D se adicionó agua desionizada al polvo de TiO_2 , se incorporaron hasta obtener una mezcla homogénea que se colocó en una jeringa de plástico de 20 ml, para ser extruido por un dosificador, conectado a un catéter por medio de una manguera. El programa CNC se ejecutó al mismo tiempo que se adicionaba la pasta por medio del dosificador como se muestra en la figura 12. Toda la manufactura se realizó a temperatura ambiente.

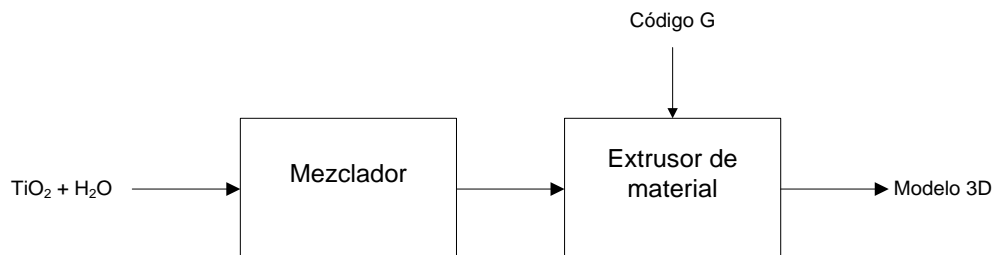


Figura 11. Diagrama de flujo de manufactura de modelos 3D.



Figura 12. Equipo acondicionado para manufactura.

5.3.3 Curva de calibración

Se propusieron diferentes concentraciones de ACE (5,10, 20, 30, 40, 50 y 60 ppm) para poder obtener una curva de calibración absorbancia vs concentración, para así poder conocer la variación de concentraciones del ACE.

5.3.4 Simulación solar

Se llevó a cabo la experimentación en laboratorio de la fotocatalisis heterogénea con una geometría en piezas 3D, agregándose a estos ensayos de laboratorio las pruebas de fotólisis, fotocatalisis en suspensión, pieza de TiO₂ equivalente a los gramos en suspensión, la realización de 7 ciclos continuos y llenado de tubo a diferentes cantidades con piezas. Se consideró una disolución de 20±2 ppm de ACE en 1000 ml de agua desionizada manteniéndose en agitación durante 10 min para cada uno de los experimentos que se realizaron dentro de este trabajo. El sistema de fotodegradación, se preparó al conectar las mangueras utilizando un reactor fotocatalítico de vidrio a pequeña escala de 30 cm de longitud con un diámetro interno de 2 cm, así mismo se usó una bomba marca Little Gigant modelo 1-AA-Md para recircular la solución con un caudal uniforme; por último, el reactor contaba con un recipiente con una capacidad de 1L para poder verter la solución con el contaminante en tratamiento. En la figura 13 se muestra el equipo para la simulación solar.



Figura 13. Equipo para la simulación solar.

El comportamiento de la concentración del ACE con respecto al tiempo de duración se determinó tomando muestras de 4 ml cada una con ayuda de una jeringa de 10 ml que se introdujo en el recipiente de acrílico. El tiempo de cada toma fue de 0, 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 13, 16, 20, 25, 30, 40, 50 y 60 minutos, de igual manera en cada una de las pruebas el intervalo permaneció. Para la estimación de la concentración del contaminante tratado respecto al avance de la reacción se utilizó el método de espectrofotometría UV-visible. Se utilizó un espectrofotómetro, en el cual se introdujo una celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico. Realizando un barrido de absorbancia desde 190 hasta 400 nm. La máxima absorbancia obtenida por el barrido espectral aquí realizado fue de 270 nm. Así todas las lecturas de cada prueba se tomaron con esa longitud de onda.

5.3.4.1 Fotocatalisis en suspensión

La solución se recircula en el reactor tomándose una muestra y después de 10 minutos se agregó la cantidad de 0.5 gr de TiO₂. Tomándose muestras durante el proceso de

iluminación. Para el método de espectrofotometría se utilizó un filtrado, para la eliminación de las partículas del fotocatalizador, de realizarse el espectrofotómetro también tomaría la longitud de onda del TiO₂. En la figura 14 se muestra las partes en las que está compuesta el equipo de filtrado, con un filtro de un poro de 45 μm de la marca Millipore y la jeringa de 10 ml, que fue donde se tomaron las muestras.



Figura 14. Equipo de filtrado.

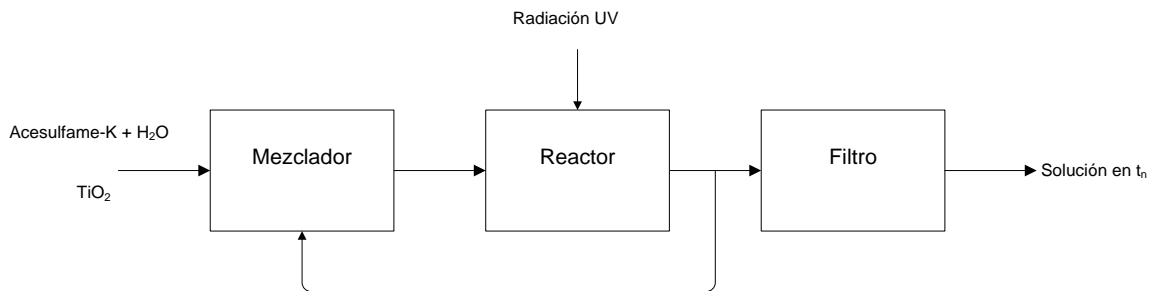


Figura 15. Diagrama de flujo de fotocatalisis en suspensión.

5.3.4.2 Fotocatalisis con piezas

Se realizó el experimento llenando el tubo con modelos 3D a diferentes proporciones los cuales fueron del 100%, 79%, 43% y 25% y una pieza. Con el llenado del 100% se realizaron 7 ciclos continuos. Tomándose las muestras correspondientes y la prueba de espectrofotometría. En la imagen 16 se muestra el acomodo de las piezas dentro del reactor.



Figura 16. Piezas colocadas dentro del reactor.

En la figura 17 se muestra un diagrama de flujo del experimento de fotocatalisis con las piezas de TiO₂.

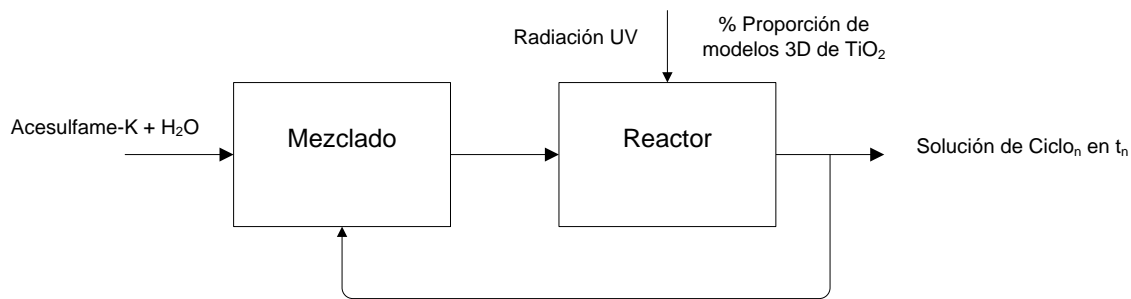


Figura 17. Diagrama de flujo de fotocatalisis modelos 3D.

5.3.4.3 Fotólisis

La prueba de fotólisis consiste en recircular la solución para observar si existe o no una eficiencia de degradación que influya en de proceso de fotocatalisis.

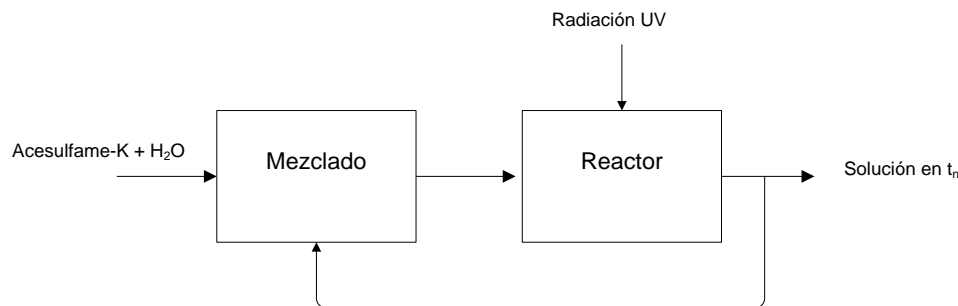


Figura 18. Diagrama de flujo de fotólisis.

5.3.5 Medición de parámetros

Para todas las pruebas realizadas en este trabajo se tomaron diferentes parámetros fisicoquímicos, los cuales fueron oxígeno disuelto (OD) en ppm, el potencial de hidrogeno (pH), el potencial de reducción de oxidación (ORP) en mV, la conductividad en $\mu\text{s}/\text{cm}$, la temperatura en $^{\circ}\text{C}$.

6. Resultados y discusión

6.1 Reometría de la pasta

La composición que se ajustó mejor a los requisitos del equipo de extrusión de pasta utilizado fue de composición 1: 1.4. El Instituto de Investigaciones de Materiales-UNAM, realizó la medición de la viscosidad de la pasta con un equipo Bookfield analógico obteniendo un resultado de 68 000 cp. Su comportamiento reológico se indican en las figuras 19 y 20, el cual fue proporcionado en un equipo Discover Hybrid Rheometer (HR-3) con un rango de velocidad de cizalla de 0.01 a 500 1/s a temperatura ambiente. Posteriormente se analizó su comportamiento incrementando la temperatura hasta 100 $^{\circ}\text{C}$.

La pasta se comporta como un fluido no-newtoniano pseudoplástico ya que decrece la viscosidad aparente al aumentar la velocidad de deformación, por lo que la suspensión pseudoplástica al fluir en el sistema de extrusión tendrá una viscosidad aparente más baja cuando fluya más rápido a través de la jeringa y conexiones del equipo, que a una velocidad de flujo baja. (Dinger, 2010) Por otro lado, la pasta mantiene el valor de viscosidad sin variación relevante por el aumento de temperatura hasta pasar los 80 $^{\circ}\text{C}$ en donde tiende a elevar la viscosidad. Por lo que durante la manufactura la cual se hizo a temperatura ambiente no se tiene cambio de viscosidad influenciado por la temperatura.

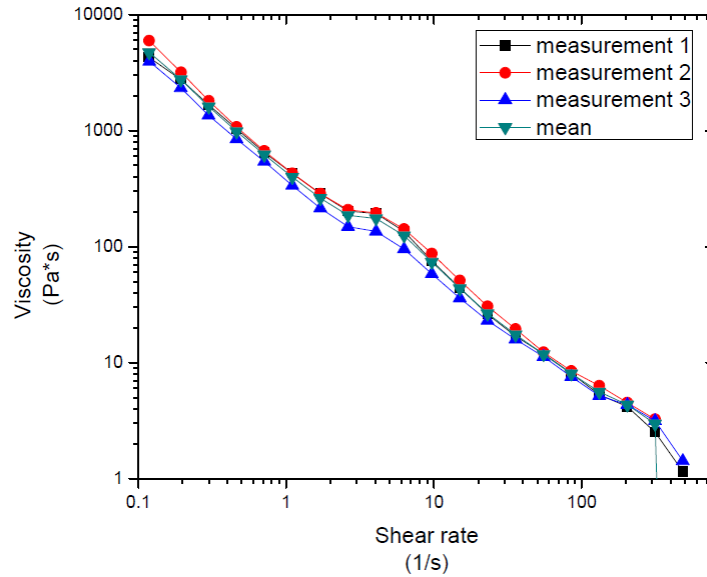


Figura 19. Gráfica viscosidad η (Pa*s) vs rapidez de deformación $\dot{\gamma}$ (s⁻¹)

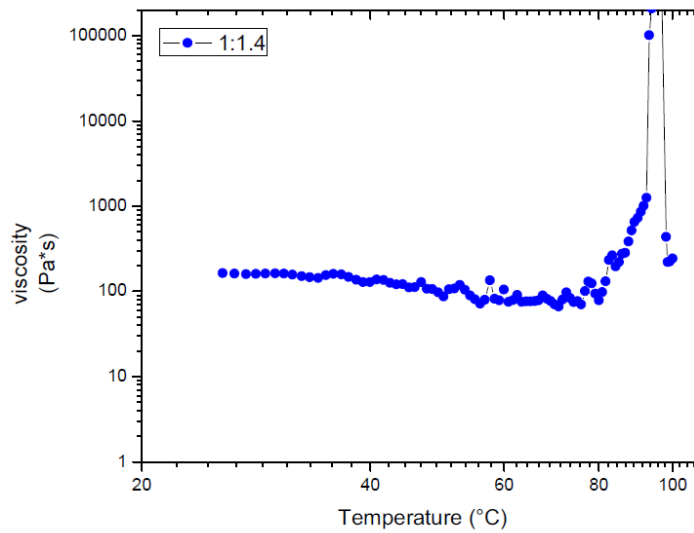


Figura 20. Gráfica viscosidad aparente η vs temperatura (°C).

6.2 Manufactura de piezas

El caudal, velocidad y composición de la pasta usados se muestran en la tabla 16.

Tabla 16. Composición de material y rangos de velocidad.

N° de pieza	Proporción de la pasta	Rango de Dosificación (ml/min)	Velocidad CNC (u/min)
-	1:1	0.005-0.01	500
-	1:1.1	0.03	100
-	1:1.3	0.03-0.04	300

3 piezas	1:1 y se agregó 0.5 ml de agua	0.005-0.1	500
4 piezas	1:1.3	0.03-0.04	500
5 piezas	1:1.3	0.021-0.023	500
4 piezas	1:1.4	0.03	500
6 piezas	1:1.4	0.018-0.02	500
4 piezas	1:1.4	0.017-0.02	500
18 piezas	1:1.4	0.019-0.02	500
26 piezas	1:1.4	0.19	500
23 piezas	1:1.4	0.19	500

Con los resultados de las pruebas realizadas se optó por usar la proporción de pasta 1:1.4 ya que a menor cantidad de agua reduce la velocidad de manufactura y acelera el secado de la pasta que obstruye la boquilla; por el contrario, el aumento de agua provoca mayor porosidad y rompimiento de piezas. La pasta se trabajó a un rango de dosificación entre 0.019 ml/min a 0.02 ml/min y una velocidad de movimiento del CNC de 500 u/min. Se realizaron 3 modelos diferentes mostrados en la figura 21, al manufacturar una pieza de la figura c) con líneas curvas se puede observar que se ovalan y juntan conforme se extruye el material a diferencia de las líneas rectas que mantienen mejor su forma en la imagen a). Sin embargo, al aumentar el número de capas se va deformando, los hilos se van uniendo en el eje z a pesar de tener en diseño una separación; además, las capas en la base se hacen mayor en relación a las últimas capas adicionadas, por efecto del peso como se muestra en la imagen b).

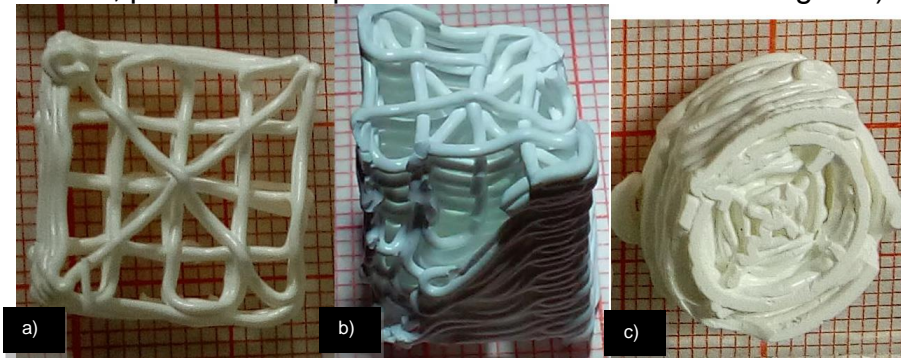


Figura 21. Piezas prueba 3D de TiO₂.

En la figura 22 se puede observar que la pieza del modelo final seleccionado, el cual difiere un poco del modelo diseñado en relación a las dimensiones y trazado de las líneas.

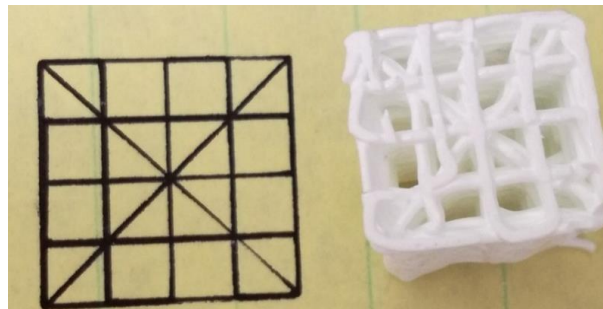


Figura 22. Piezas 3D de TiO₂ Modelo 1-PADSH.

Para la manufactura del modelo se ocuparon en promedio 1.7 ± 0.2 ml de pasta por pieza, resultando con un peso de 1.11 ± 0.09 g recién extruidas. Después de aproximadamente 3 días de secado a temperatura ambiente, el peso se redujo a 0.524 ± 0.05 g semejante a una pérdida de humedad en peso de 52.76%. Por lo tanto, también se tiene descenso de dimensiones la cual en el modelo ideal es de 1.6 cm por lado. Finalizando, posterior al secado en 1.17 ± 0.04 cm, disminuyendo un 26.72% su dimensión. Y en su diámetro cambio de 0.8 mm, equivalente al diámetro del catéter, a un diámetro de 0.6 mm, significando una reducción de 25%. De acuerdo al porcentaje de reducción de tamaño se calculó un área real del modelo 3D 1-PADSH de $2.3E-03$ m² y de $4.4E-03$ m²/g.

6.3 Curva de calibración

Se elaboró la curva de calibración de absorbancia con relación a la concentración de ACE en solución a diferentes concentraciones, con lo que se obtuvo la longitud de onda máxima del compuesto contaminante y el valor de absorbancia. El barrido de absorbancia se realizó en un rango de longitud de onda (WL) de 190 nm a 400 nm cuya gráfica obtenida se muestra en la figura 23.

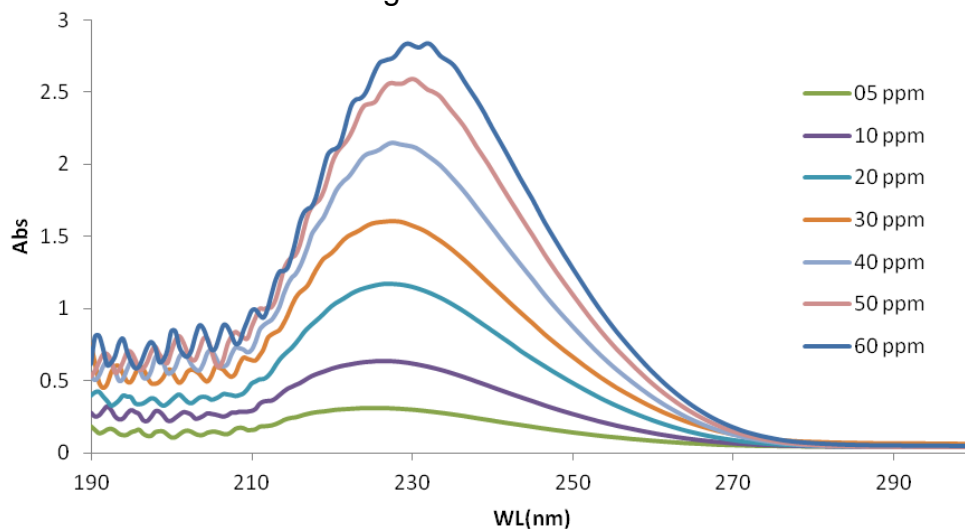


Figura 23. Gráfica de espectro de absorbancia de Acesulfame-K

La longitud de onda en la que el valor de absorbancia es mayor es 227 nm, que coincide con el método estándar para detección y cuantificación de ACE en bebidas y comida, en base a ese dato se graficó el valor de absorbancia contra concentración obteniendo la gráfica que se muestra en la figura 24.

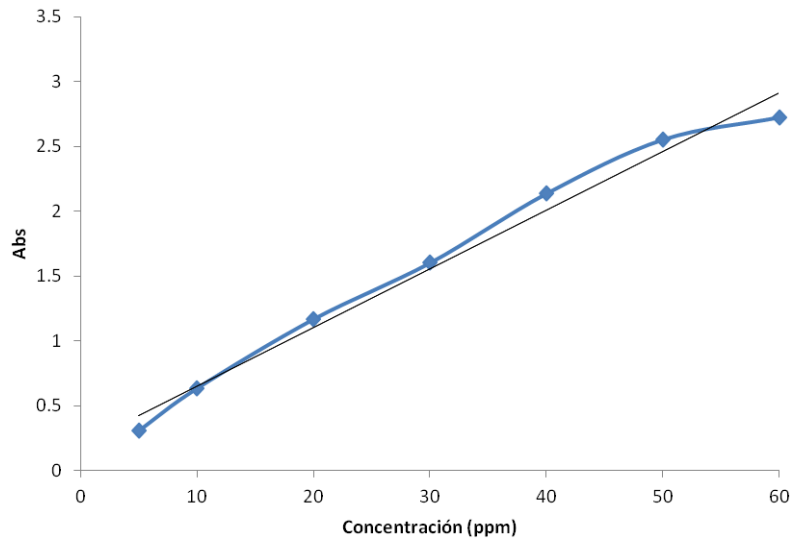


Figura 24. Curva de calibración de ACE a 227 nm.

La tendencia de la gráfica es lineal con un valor del coeficiente de determinación R² de 0.985, por medio de la ecuación 1 obtenida se puede determinar la concentración a partir de los valores de absorbancia observada en el espectrofotómetro.

$$C_t = \frac{Abs-0.202}{0.045} \dots\dots\dots \text{Ecuación 1}$$

Donde C_t es concentración residual de ACE en ppm dada en cierto tiempo de la reacción y Abs es absorbancia.

6.4 Fotólisis

La figura 25 muestra el efecto de la fotólisis sobre el ACE, el experimento se hizo durante 60 minutos para una solución de 20 ± 2 ppm de ACE.

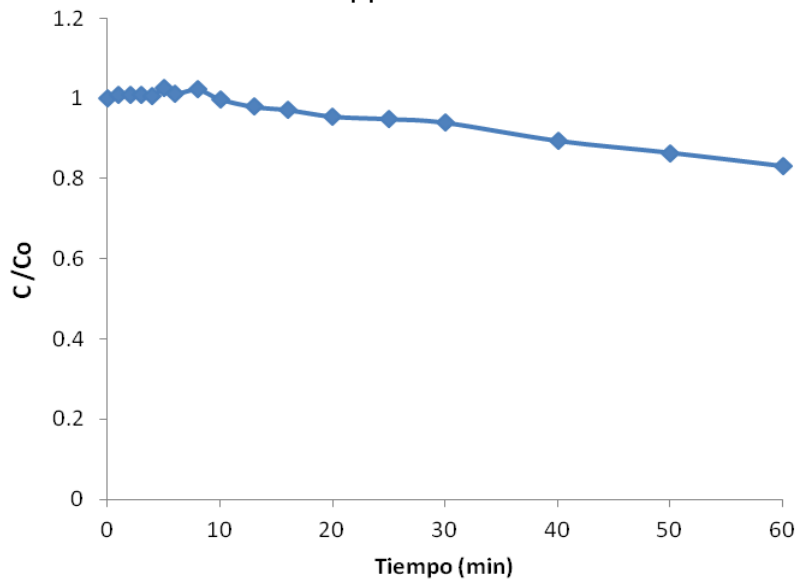


Figura 25. Fotólisis de Acesulfame - K.

La fotólisis inició con una concentración de 21.81 ppm, para el minuto 60 la concentración fue de 18.13 ppm que equivale a 16.87% en eficiencia de degradación. La cual se calculó con la siguiente fórmula:

$$\left(1 - \frac{C_t}{C_o}\right) * 100\% \dots \dots \dots \text{Ecuación 2}$$

Donde C_t es concentración residual de ACE en ppm dada en cierto tiempo de la reacción y C_o es concentración inicial de ACE en ppm.

Se midieron otros parámetros que se representan en la figura 26, como la temperatura en °C, Oxígeno disuelto (DO) en ppm, potencial de reducción de oxidación (ORP) en mV y el pH; los cuales no presentan cambios relevantes durante la fotólisis.

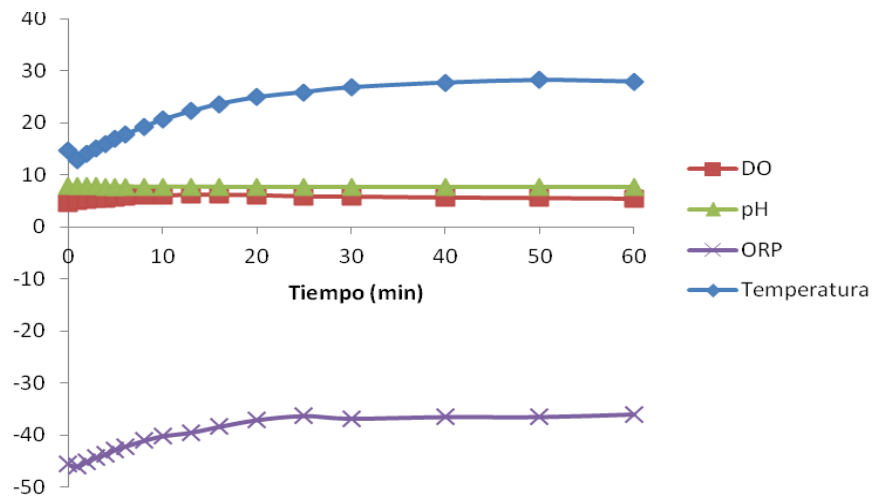


Figura 26. Gráfica de parámetros observados en la fotólisis de Acesulfame - K.

El pH descendió poco durante el experimento teniendo valores de 7.695 ± 0.073 . Por el contrario, los demás parámetros aumentaron sus valores, el oxígeno disuelto fue de 5.62 ± 0.45 ppm, el cambio de temperatura se dio de 14.6 a 27.9 °C. Finalmente, el ORP tuvo datos de -40.5 ± 3.6 mV. De acuerdo a lo resultados obtenido los parámetros presentan cambios mínimos, destacando aquello en DO y pH indicando que se mantienen casi constantes y no se ven afectados por la fotólisis del contaminante.

6.5 Fotocatálisis en suspensión

Se procedió a revisar la fotocatalisis heterogénea en suspensión con 0.5 gr de TiO₂, lo cual equivale a un área de 17.5-32.5 m²/gr, de igual manera este experimento duro 60 minutos, durante ese tiempo se tomaron alícuotas de 4ml que fueron filtradas por un filtro de 45µm previo su análisis en el espectrofotómetro, obteniendo la figura 27. Se observó que al minuto 20 se logra una eficiencia de degradación de 98.27 %, posteriormente a eso la degradación al minuto 25 sobrepasa el 100% de degradación ya que no es solo ACE, si no que se han generado otros productos. Por lo que la longitud de onda a partir de la toma al min. 20 va disminuyendo hasta 215 nm. (Ver figura 28)

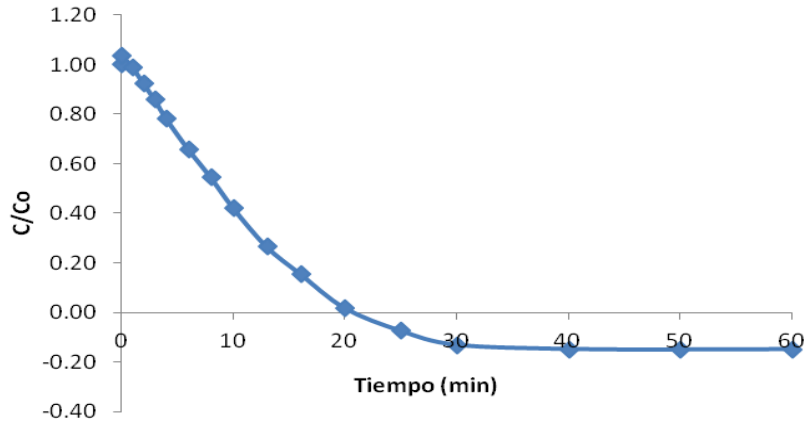


Figura 27. Fotocatalisis en suspensión de Acesulfame-K.

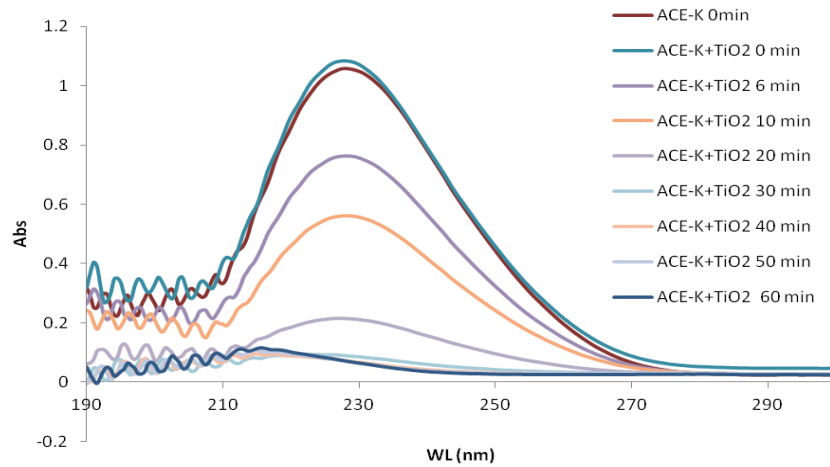


Figura 28. Absorbancia espectral de fotocatalisis en suspensión

El comportamiento de los parámetros durante el desarrollo del experimento, se graficaron en la figura 29.

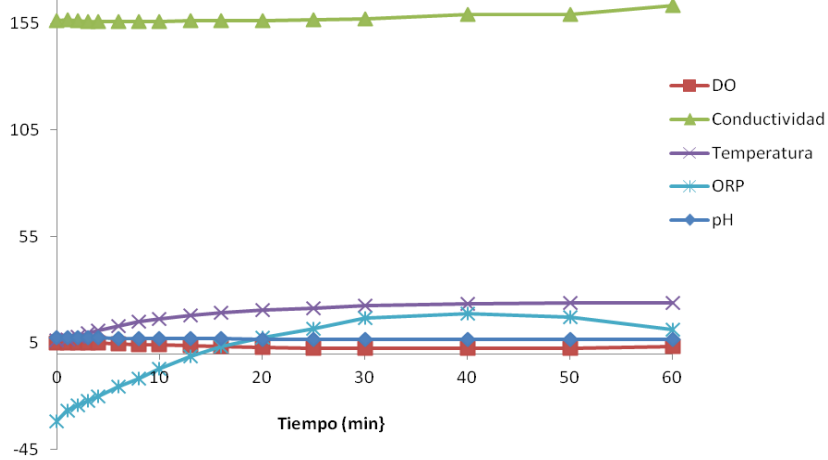


Figura 29. Parámetros de fotocatalisis en suspensión de Acesulfame-K.

Se muestra un pH de 7.086 ± 0.306 , DO 3.86 ± 1.07 y conductividad de 157.1 ± 1.9 $\mu\text{S/cm}$, cuyos valores no muestran gran desviación de su valor promedio durante la fotocatalisis en suspensión. Conforme se realiza el experimento aumenta la temperatura de 6.4 °C a 23.9 °C al igual que los valores de ORP de -31.6 mV a 11.3 mV con intervalo de valores de -4.6 mV ± 17.4 mV.

6.6 Fotocatalisis ciclos de reúso Modelo 1-PADSH

Con los datos de absorbancia de los 7 ciclos de degradación de ACE en el reactor lleno con 42 modelos 3D 1-PADSH, equivalente a 21.94 g, se obtuvo la concentración y se graficó en la figura 30 para comparar su comportamiento durante los ciclos. Con lo que se demostró que bajo esas condiciones el reactor logra degradar en promedio 90% del contaminante en 60 minutos. Los valores de porcentaje de degradación máxima alcanzada durante la simulación y de los parámetros medidos de los 7 ciclos se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 17. Parámetros de ciclos.

Ciclo	Parámetro					
	Degradación al min. 60 (%)	Temperatura (°C)	pH	ORP (mV)	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	DO (ppm)
1	85.59%	17.2 ± 5.8	7.294 ± 0.29	-16.7 ± 16.3	68.52 ± 2.36	4.30 ± 1.29
2	87.77%	17.6 ± 5.3	7.286 ± 0.190	-16.0 ± 10.9	133.6 ± 4.2	4.04 ± 0.83
3	88.96%	17.4 ± 3.9	7.308 ± 0.239	-17.7 ± 13.6	68.83 ± 1.54	3.91 ± 0.59
4	90.68%	18.1 ± 4.2	7.170 ± 0.236	-9.7 ± 13.5	134.2 ± 5.3	3.63 ± 0.93
5	92.08%	17.8 ± 5.5	7.165 ± 0.277	-8.3 ± 15.4	94.55 ± 2.33	3.56 ± 1.00
6	95.11%	19.8 ± 6.5	7.187 ± 0.273	-10.6 ± 15.6	137.9 ± 5.3	4.03 ± 1.41
7	89.31%	16.7 ± 5.4	7.370 ± 0.305	-21.2 ± 17.1	104.5 ± 2.5	4.03 ± 1.08

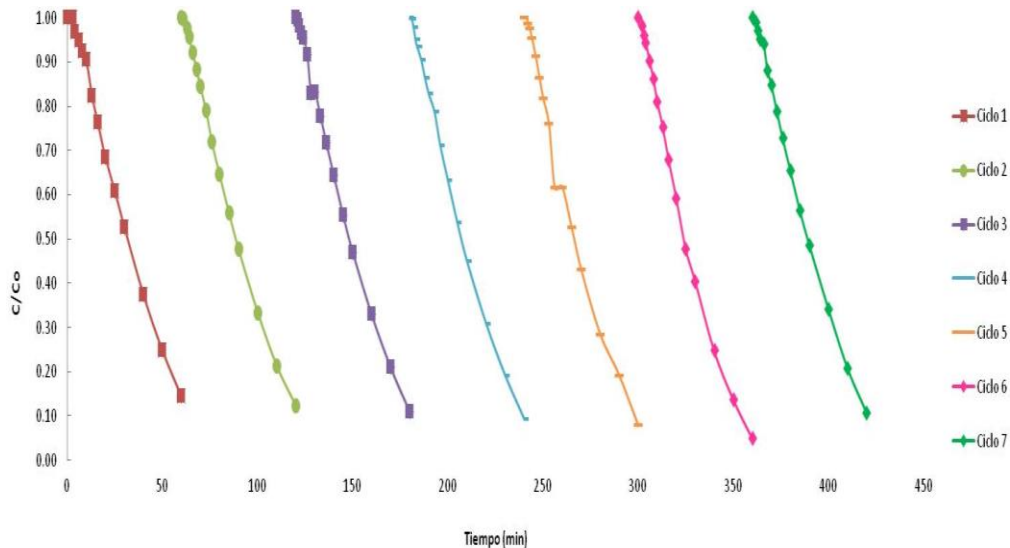


Figura 30. Fotocatalisis de ciclos con modelos 3D.

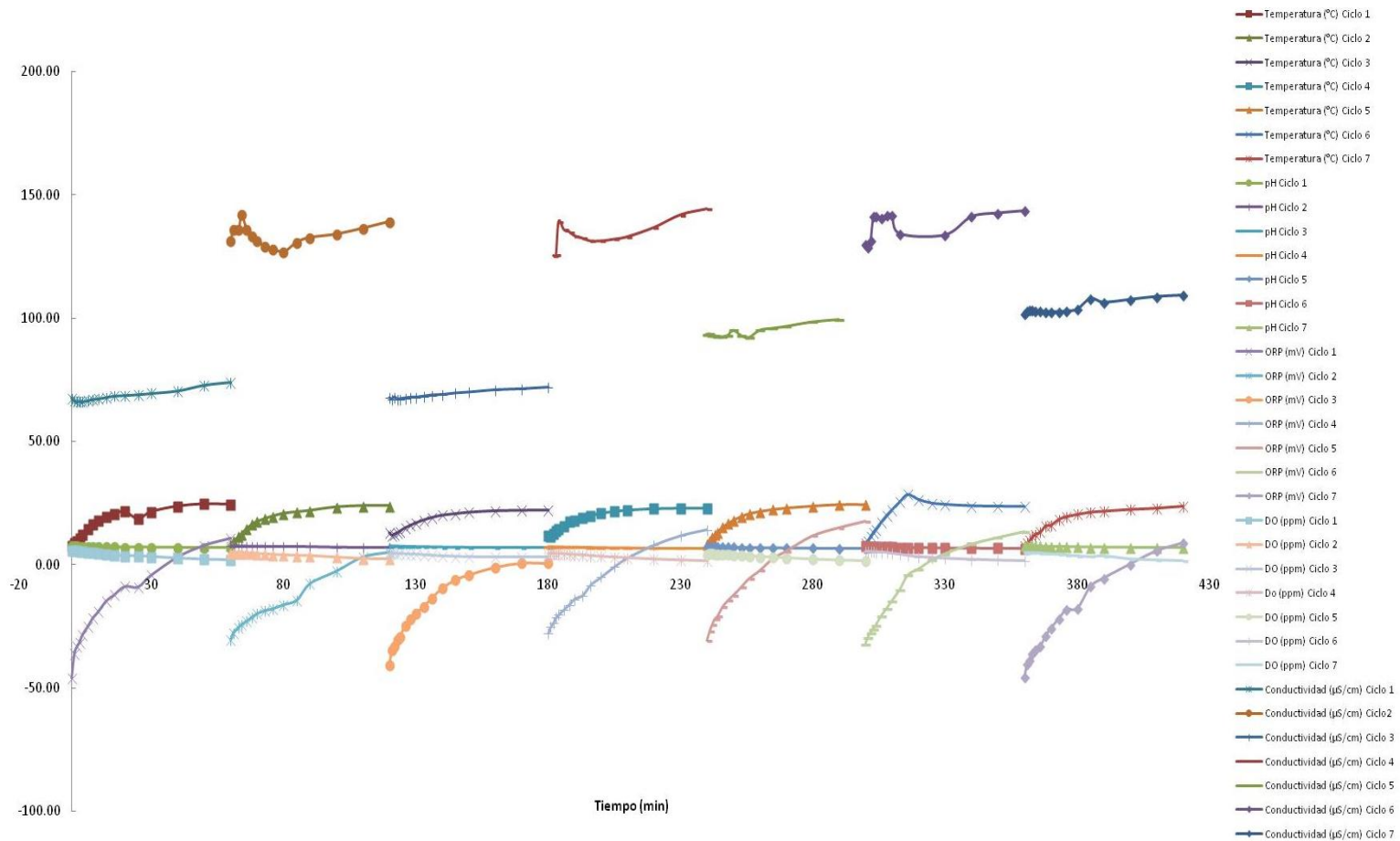


Figura 31. Parámetros de fotocatalisis de ciclos con modelos 3D.



Los parámetros observados en la tabla 17 y la figura 31 muestran que la temperatura se mantuvo en un rango de 9.4 a 23.7 durante todos los ciclos, el pH que se mantuvo neutro y con nula disminución en los valores durante la fotocatalisis con modelos 3D; similar comportamiento se obtuvo en el oxígeno disuelto con mínima variación en los datos obtenidos. Sin embargo, los valores del ORP aumentan debido a que hay mayor concentración de iones OH^- con lo que hay mayor dispersión de los datos del valor promedio.

En el caso de la conductividad el aumento que se presentó de un ciclo a otro, esto puede ser explicado por los remanentes que se adsorben en las piezas y de los iones potasio K^+ y sulfatos SO_4^{2-} propios de la degradación de la molécula de ACE. Es preciso señalar que los ciclos 1 y 2 se realizaron de forma casi continua dejando un intervalo de no mayor a 30 min., al igual que el ciclo 3 y 4; y finalmente los ciclos 5, 6 y finalmente el ciclo 7.

Para conocer la cantidad de material erosionado a causa de la recirculación del agua y el desprendimiento del material debido a la limpieza y movimiento del reactor durante la simulación solar, al finalizar el ciclo número 7 se filtró el agua tratada mediante filtrado al vacío con un filtro HAWP de $0.45 \mu\text{m}$ con un peso inicial de 0.0799 g. Después de dejar secar el filtro se pesó nuevamente dando un resultado de 0.0806 g, con lo que se tiene una diferencia de 0.0007g, que representa 0.003 % del material erosionado durante una simulación de 60 minutos en relación con el peso inicial de todos los modelos contenidos en el reactor.

6.7 Fotocatálisis variando la proporción de piezas

Terminado la experimentación de ciclos con el reactor lleno, se realizó la fotocatalisis variando el contenido de piezas en el reactor, disminuyendo esta cantidad hasta llegar a 1 pieza.

6.7.1 Fotocatálisis en reactor llenado 78.7% de piezas 3D

Se retiraron piezas dejando el reactor en un 78.7% en peso con respecto al reactor lleno con 42 piezas, por tanto, dicho porcentaje equivale a 33 modelos 3D representando un área de $1.4\text{E}-01 \text{ m}^2/\text{g}$ con los que se obtuvieron los siguientes resultados en fotocatalisis.

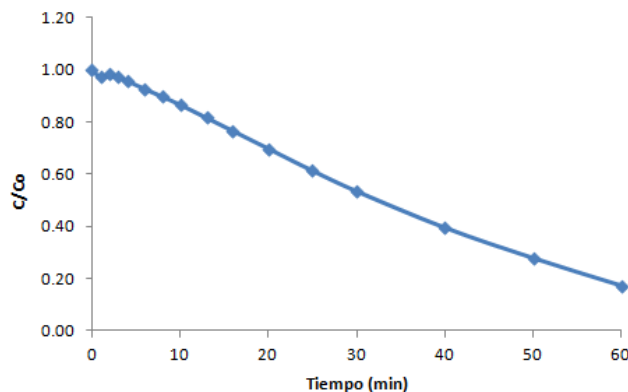


Figura 32. Fotocatálisis de reactor llenado al 78.7% peso de catalizador.



La eficiencia de degradación alcanzada después de 60 minutos fue de 82.90%. Los parámetros fisicoquímicos medidos presentan un aumento de temperatura de 8.2 °C a 23.3 °C, un ORP de -23.5 ± 14.7 mV y conductividad de 106.5 ± 0.7 μ S/cm. Las mediciones que tuvieron una disminución casi nula en valor fueron: pH de 7.779 ± 0.261 y DO de 4.37 ± 0.93 ppm. El comportamiento de los mismos es representado en la figura 33.

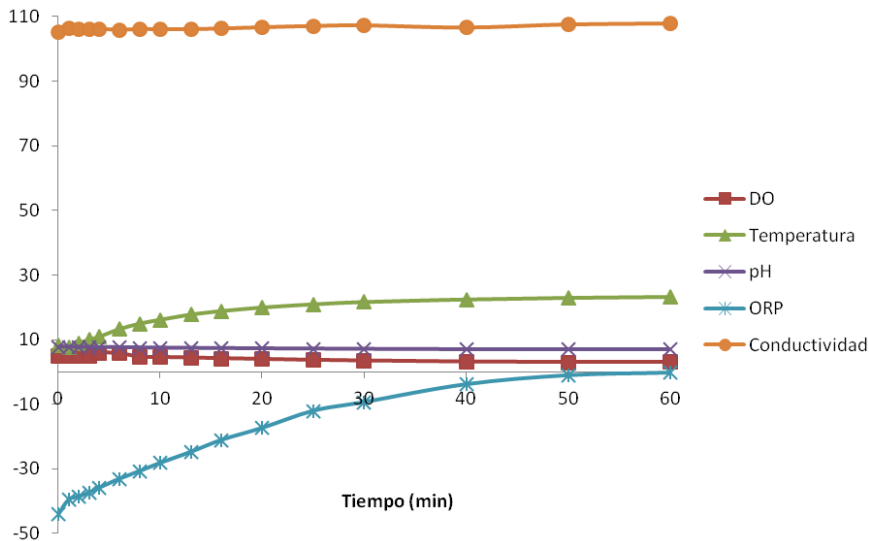


Figura 33. Parámetros de fotocátalisis de reactor al 78.7% peso de catalizador.

6.7.2 Fotocatálisis en reactor llenado 43.1% de piezas 3D.

Se retiró catalizador, dejando el reactor a 43.1% en peso equivalente 18 modelos 3D y área de $7.9E-02$ m²/g, con los que se logró una eficiencia de degradación de ACE de 60.03% en 60 minutos de fotocátalisis cuyo comportamiento de degradación y parámetros medidos se ilustran en las siguientes figuras:

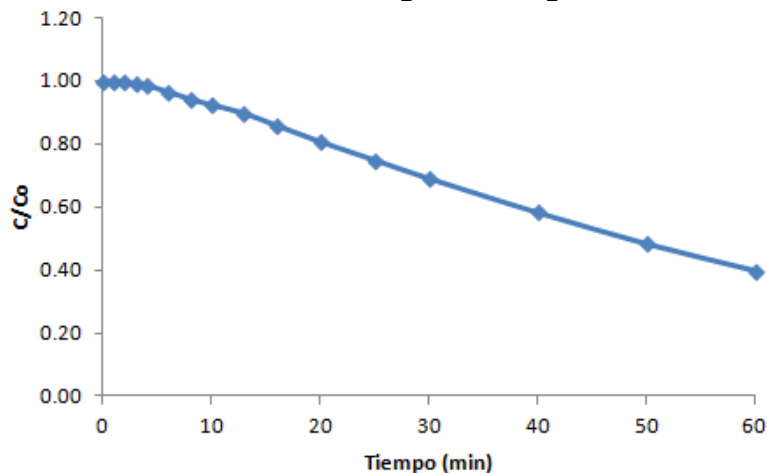


Figura 34. Fotocatálisis de reactor llenado al 43.1% peso de catalizador.

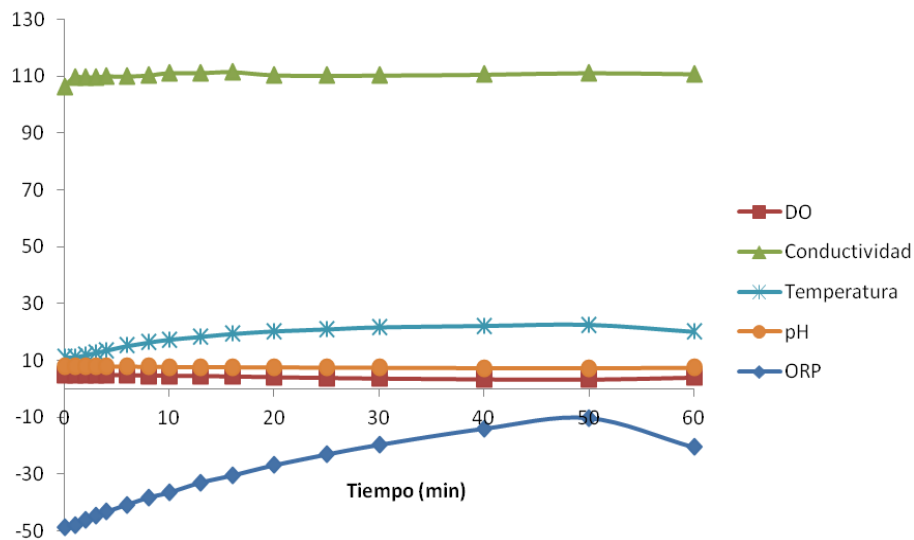


Figura 35. Parámetros de fotocatalisis de reactor al 43.1% peso de catalizador.

Como se observa en la gráfica los parámetros que muestran un cambio perceptible son el aumento de temperatura y ORP con intervalos de valores de $17.1 \pm 4.1^\circ\text{C}$ y -32.9 ± 12.5 mV respectivamente. Por el contrario, los demás parámetros se mantienen casi constantes en pH de 7.572 ± 0.224 , conductividad de 110.2 ± 1.2 $\mu\text{S/cm}$ y el DO de 4.34 ± 0.54 ppm.

6.7.3 Fotocatalisis en reactor llenado 24.6% de piezas 3D.

La tercera variación de cantidad de catalizador se realizó con un equivalente aproximado de 10 modelos 3D que representan un área de $4.4\text{E-}02$ m^2/g y un 24.6%. Su eficiencia de degradación disminuyó considerablemente a 35.79% en 60 minutos que duró el experimento, la figura 36 representa el comportamiento de degradación de ACE.

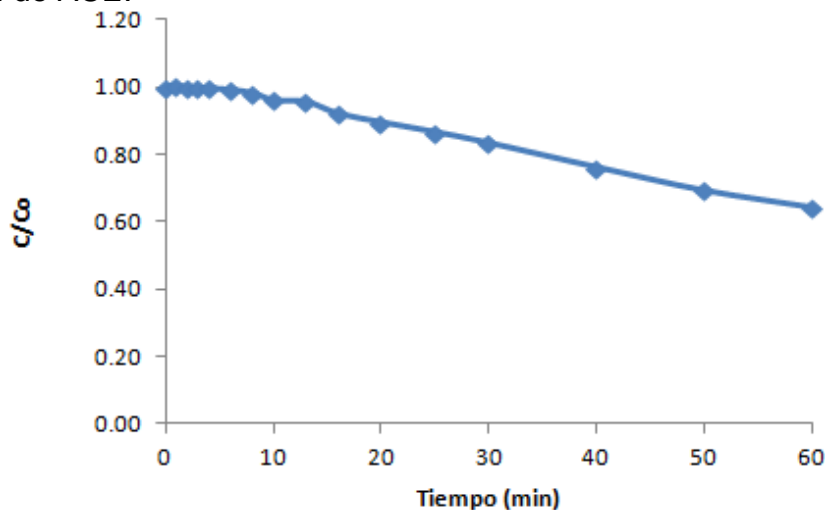


Figura 36. Fotocatalisis de reactor llenado al 24.6% peso de catalizador.

Así mismo, los cambios de valor en los parámetros fisicoquímicos no fueron significativos en pH, conductividad y DO; con datos de 7.585 ± 0.169 , 141.1 ± 1.2 $\mu\text{S/cm}$ y 4.36 ± 0.042 ppm correspondientemente. No obstante, la temperatura incremento de 9.3 °C a 22.1 °C. En caso del ORP tiene un intervalo de -33.5 ± 9.2 mV. La medición de los parámetros durante el proceso de fotocátalisis se ilustra en la siguiente gráfica:

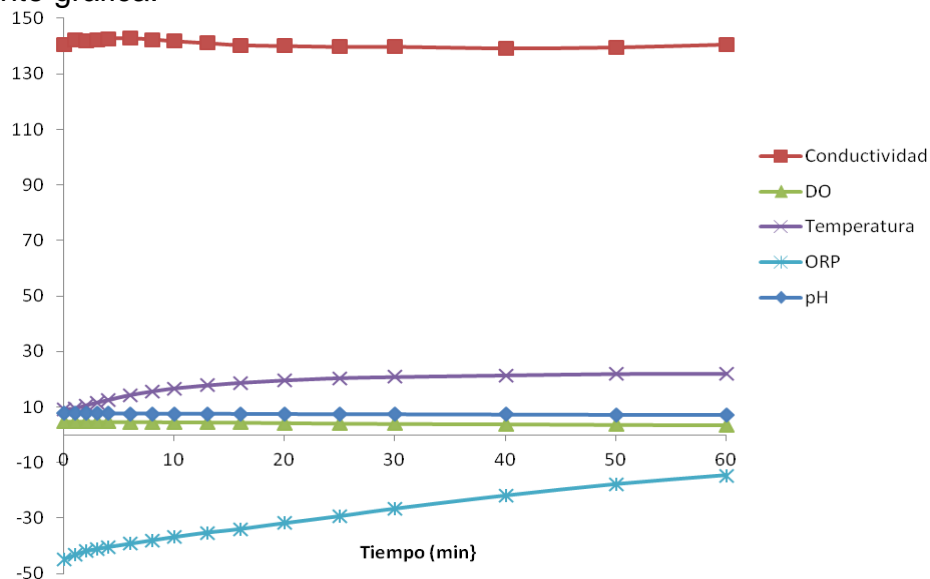


Figura 37. Parámetros de fotocátalisis de reactor al 24.6% peso de catalizador.

6.7.4 Fotocatálisis con 1 pieza 3D.

Para comparar el funcionamiento con respecto al peso del catalizado entre el uso de modelos 3D y suspensión, se realizó la fotocátalisis de 1 modelo 3D de peso aproximado de 0.516 ± 0.02 g. La cual se representa en la siguiente gráfica:

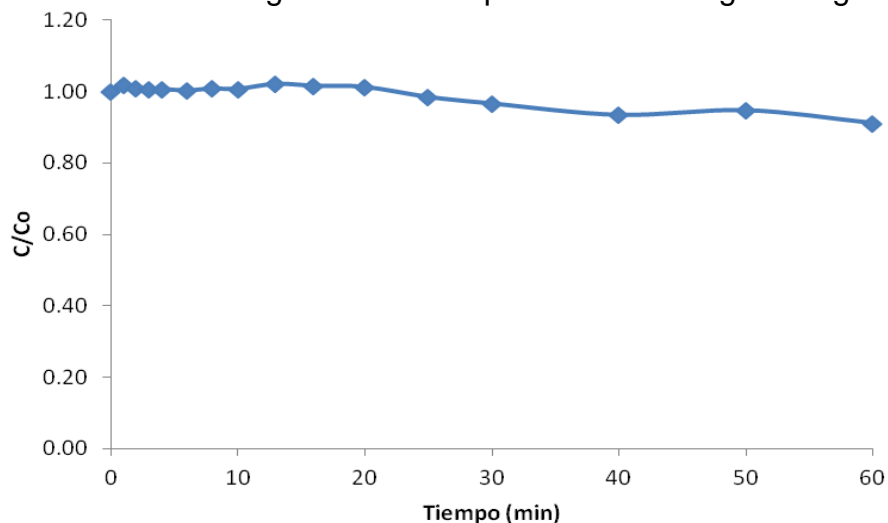


Figura 38. Fotocatálisis con 1 modelo 3D de 0.516 ± 0.02 g.



La eficiencia de degradación mostrada por una pieza 3D durante la fotocátalisis fue de 8.90% en 60 minutos, la eficiencia en degradación por fotocátalisis se ve influenciada por el área irradiada que es de 4.4E-03 m²/gr. Los parámetros fisicoquímicos se representan en la figura 39, los cuales tienen un cambio nulo excepto en la temperatura que incrementa de 9.3 °C a 22.9 °C con un de intervalo de valor de 25 ± 4.8°C. Los parámetros restantes tienen los siguientes valores al minuto pH de: 7.673 ± 0.080, ORP: -39.3 ± 4.3 mV, conductividad: 155.4 ± 1.0 μS/cm y DO: 4.79 ± 0.36 ppm.

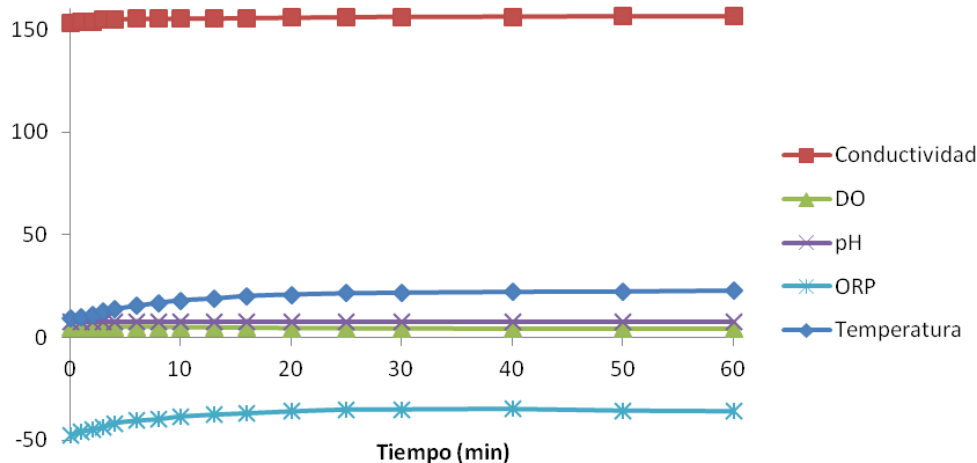


Figura 39. Parámetros de fotocátalisis con 1 modelo 3D de 0.516 ± 0.02g.

6.8 Cinéticas de reacción

La fotodegradación de ACE en función del tiempo de irradiación es mostrada en la figura 40; en los casos donde se utilizó el catalizador en suspensión y el tubo en los reciclos, se degradó fácilmente y la desaparición se completó dentro de los 60 min de la irradiación. La degradación de ACE puede atribuirse a un modelo cinético de primer orden, el cual se comprobó con el método gráfico al realizar una regresión lineal, y que coincide con el modelo cinético reportado en la literatura (Punturat, 2016), (Coiffard, 1999), (M.J. Lopez-Muñoz, 2018), (Scheurer, 2014), (Gan, 2014), (Sandro Castronovo, 2017), (Noora Perkola, 2016). Mediante la regresión lineal se obtuvo un promedio de R² igual a 0.9738. Este método consiste en graficar Ln (Co/Ct) vs el tiempo en el que se llevó a cabo la reacción. Las constantes de velocidad de reacción (k) se calcularon utilizando método integral para reacción de primer siendo está la ecuación 3.

$$\ln[C]_t = -kt + \ln[C]_0 \quad \dots\dots\dots \text{Ecuación 3}$$

Donde, C corresponde a la concentración del contaminante, k es la constante cinética de primer orden, t es el tiempo de reacción, Co es la concentración del contaminante para t = 0. Se despejo de la ecuación 3 la constante cinética (k), quedando de la siguiente manera:

$$k = \ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) t^{-1} \quad \dots\dots\dots \text{Ecuación 4}$$

Las constantes de velocidad calculadas (k) y su tiempo de vida media de los experimentos se informan en la Tabla 18.



Tabla 18. Constantes de velocidad

Experimento	k (min ⁻¹)	t ½ (min)	R ²
Fotólisis	1.15E-03	601.39	0.9081
Pieza	1.23E-03	561.57	0.8253
Tubo 24.6%	4.19E-03	165.45	0.9876
Tubo 43.1%	8.23E-03	84.21	0.9857
Tubo 78.7%	1.76E-02	39.47	0.9714
Ciclo 1	1.78E-02	38.99	0.9658
Ciclo 2	1.92E-02	36.10	0.9730
Ciclo 3	1.99E-02	34.78	0.9674
Ciclo 4	2.09E-02	33.12	0.9623
Ciclo 5	2.25E-02	30.76	0.9610
Ciclo 6	2.50E-02	27.70	0.9486
Ciclo 7	1.94E-02	35.31	0.9606
Suspensión	9.08E-02	7.63	0.8550

Al observar los valores de k, se puede observar que no todas las maneras en la que se utilizó el fotocatalizador tienen la misma velocidad de reacción.

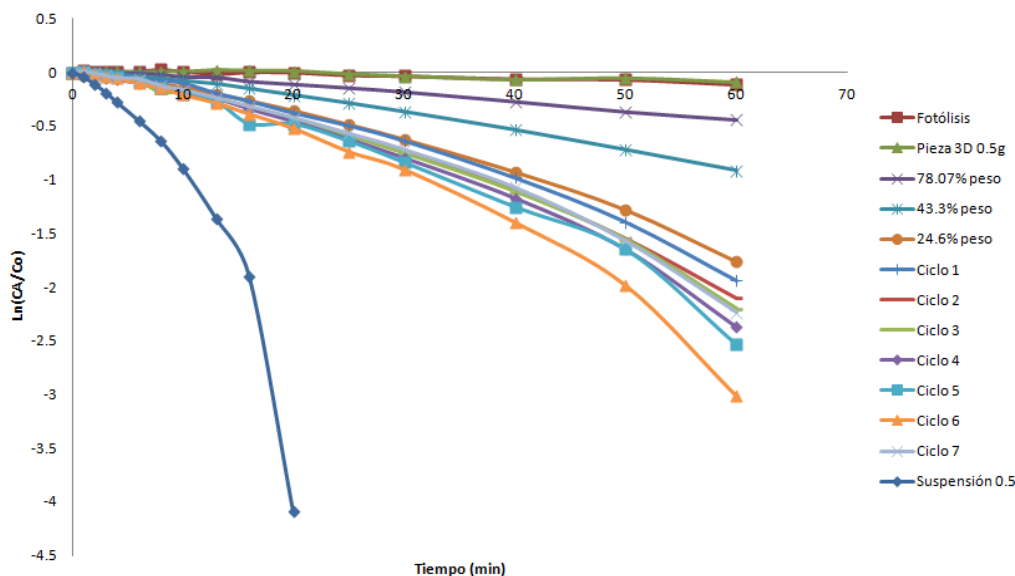


Figura 40. Fotodegradación de Acesulfame-K en los diferentes procesos

6.9 Análisis comparativo de resultados

A continuación se comparan los resultados obtenidos en nuestro estudio de degradación de Acesulfame-K, ilustrando en la tabla 19 los valores de eficiencia de degradación, tiempo de degradación, constante de velocidad y tiempo de vida media.

Tabla 19. Comparativo de resultados

Experimento	Área (m ² /g)	Eficiencia de degradación (%) en 60 min
Fotólisis	0	16.87



Pieza	4.4E-03	8.90
Tubo 24.6%	4.4E-02	35.79
Tubo 43.1%	7.9E-02	60.03
Tubo 78.7%	1.4E-01	82.9
Ciclo 1	1.8E-01	85.59
Ciclo 2	1.8E-01	87.77
Ciclo 3	1.8E-01	88.96
Ciclo 4	1.8E-01	90.68
Ciclo 5	1.8E-01	92.08
Ciclo 6	1.8E-01	95.11
Ciclo 7	1.8E-01	89.31
Suspensión	17.5 – 32.5	100 (21 min)

Como se observa en la tabla anterior la eficiencia de degradación va aumentando conforme al área para ser irradiada. En el caso de fotocatalisis en suspensión al tener mayor área se logra una eficiencia de degradación del 100% en 21 min, siendo un tiempo menor a los 60 min que duro el experimento, a diferencia de los demás experimentos que al tener un área significativamente menor a lo representado en suspensión. También las constantes de velocidad de reacción se ven influenciadas por el área, las cuales aumentan conforme al área irradiada y disminuyen los valores del tiempo de vida media. De los parámetros fisicoquímicos tomados el que presenta mayor variación de valores es el ORP, cuya desviación aumenta conforme se tiene mayor área de irradiación. Dichos valores son el resultado de la oxidación del contaminante.

Conclusiones

La manufactura por extrusión de material fue limitada en diseño por las características propias del material y equipo, sin embargo, se logró manufacturar modelos 3D con propiedades fotocatalíticas que representa una nueva forma de inmovilización de catalizador. Es importante resaltar que fotorreactores con catalizador inmovilizado en modelos 3D para la desintoxicación de sustancias emergentes no han sido suficientemente desarrollados en investigaciones recientes. Los resultados obtenidos muestran que en un tiempo de 25 minutos se logra un porcentaje de eficiencia de degradación de 100% del contaminante utilizado en fotocatalisis en suspensión. Sin embargo, este proceso integra una operación unitaria extra, la cual es la filtración y esta representa un costo adicional tanto en equipo como en catalizador desperdiciado, lo que hace más difícil su comercialización. Por el contrario, con los modelos 3D la mayor eficiencia se logró con el reactor a su máxima capacidad de piezas 3D, siendo esta de 90% en un tiempo de 60 minutos y repitiéndose este resultado en cada ciclo realizado. Es por eso que el diseño de piezas 3D constituye una alternativa para eliminar costos adicionales al proceso de fotocatalisis, ya que se pueden reutilizar las piezas manteniendo la misma eficiencia en degradación.



Trabajo futuro

El trabajo presentado puede ser ajustable a diferentes trabajos en fotocatalisis y aplicaciones en otros temas, como los mencionados a continuación:

- Desarrollo de modelos 3D con propiedades fotocatalíticas, sin la adición de algún otro componente en la pasta, en la que se pase por un barrido termodinámico para el secado, el cual conlleve a diferentes temperaturas para mejorar las propiedades mecánicas de la pieza. Considerando que a ciertas temperaturas se modifica la composición rutilo-anatasa del dióxido de titanio.
- Desarrollo de modelos 3D con propiedades fotocatalíticas, para que a través del diseño y uso de otros procesos de manufactura aditiva se mejore la eficiencia en el área irradiada de las piezas, teniendo en cuenta que los compuestos usados en la fotocatalisis como lo es el TiO₂ podrían degradar los materiales como polímeros con los que se pueda mezclar para su uso en equipos de impresión 3D.
- Cambio de condiciones de parámetros en la degradación de contaminantes para aumentar su eficiencia y velocidad de descontaminación de agua.
- Aplicación de este método de fotocatalisis en diferentes matrices de agua, para observar su eficiencia al eliminar diferentes contaminantes y mezcla de ellos, como se llegan a observar en aguas residuales.
- Combinación de este método de fotocatalisis con las diferentes alternativas de procesos de descontaminación de agua para un solo contaminante o en matrices de agua.

Bibliografía

- Adela Jing Li, O. J. (2016). Photocatalytic transformation of acesulfame: Transformation products identification and embryotoxicity study. *Water Research*, 68-75.
- ASTM, F. . (2012). Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies. *ASTM Standards*.
- Augugliaro, V., Palmisano, L., Schiavello, M., Sclafani, A., Marchese, L., Martra, G., & Miano, F. (1991). Photocatalytic degradation of nitrophenols in aqueous titanium dioxide dispersion. *Applied Catalysis*, 69(1), 323-340.
- Bandyopadhyay, A., & Bose, S. (Eds.). (2015). Additive manufacturing. . *CRC Press*.
- Carlos A. Martínez-Huitile, Fernando Hernandez, Sergio Ferro, Marco Antonio Quiroz Alfaro Achille De Battisti. (2005). Oxidación electroquímica: Una alternativa para el tratamiento de aguas con contaminantes orgánicos. *Revista de química teórica y aplicada.*, 63(521), 26-34.
- Center for Environmental Research Information. (2017). *Handbook on advanced nonphotochemical oxidation processes*. Cincinnati, Ohio: Environmental Protection Agency.
- César Augusto Jaramillo Páez, Gonzalo Taborda Ocampo. (Enero-Diciembre de 2016). La fotocatalisis: Aspectos fundamentales para una buena remoción de contaminantes. *Revista Universidad de Caldas*, 71-88.
- Coiffard, C. A. C., Coiffard, L. J. M., & De Roeck-Holtzhauer, Y. M. R. (1999). Photodegradation kinetics of ACEsolutions under UV light: effect of pH. *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und-Forschung A*, 208(1), 6-9.
- Coiffard, C. A.-H. (1999). Photodegradation kinetics of ACEsolutions under UV light: effect of pH. *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und-Forschung A*, 6-9.
- CONAGUA, C. . (2016). Estadísticas del agua en México.
- CONAGUA, C. (2015). Contaminantes emergentes en matrices ambientales.
- De la Federación, D. O. . (2000). *Modificación a la norma oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización*. México: Diario.



- Dinger, D. (2010). *Reología para ceramistas*.
- Elatmani, K. P. (2018). 3D Photocatalytic media for decontamination of water from pesticides.. *Materials Research Bulletin*, 101, 6-11.
- Eneliis Kattel, M. T. (2017). Oxidative degradation of emerging micropollutant acesulfame in aqueous matrices by UVA-induced H₂O₂/Fe₂ and S₂O₈/Fe₂ processes. *Chemosphere*, 528-536.
- Gan, Z. S. (2014). Transformation of acesulfame in water under natural sunlight: joint effect of photolysis and biodegradation. *Water research*, 113-122.
- García, R. (2013). Revisión del marco regulatorio de contaminantes emergentes en el agua para México y el mundo. *Jornadas del Agua UNAM*.
- Gibson, I., Rosen, D. W., & Stucker, B. (2010). Additive manufacturing technologies.
- Gina M. Hincapié-Mejía, David Ocampo, Gloria M. Restrepo, Juan M. Marín. (2011). Fotocatalisis Heterogénea y Foto-Fenton Aplicadas al Tratamiento de Aguas de Lavado de la Producción de Biodiesel. *Información tecnológica*, 22(2), 33-42.
- Glaze
- Gogoi, A., Mazumder, P., Tyagi, V. K., Chaminda, G. T., An, A. K., & Kumar, M. (2018). Occurrence and Fate of Emerging Contaminants in Water Environment: A Review. *Groundwater for Sustainable Development*.
- J. M. Herrmann. (2015). Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea. *Solar Safe Water*, 153-170.
- Li, A. J., Schmitz, O. J., Stephan, S., Lenzen, C., Yue, P. Y. K., Li, K., Leung, K. S. Y. (2016). Photocatalytic transformation of acesulfame: Transformation products identification and embryotoxicity study. *Water research*, 89, 68-75.
- M.J. Lopez-Muñoz, A. D. (2018). Investigation of the photocatalytic transformation of acesulfame K in the presence of different TiO₂-based materials. *Chemosphere*, 151-159.
- Matthew R. Skorski, Jake M. Esenther, Zeeshan Ahmed, Abigail E. Miller & Matthew R. Hartings. (2016). The chemical, mechanical, and physical properties of 3D printed materials composed of TiO₂-ABS nanocomposites. *Science and Technology of Advanced Materials*, 17(1), 89-97.
- Mayer, D. (1991). Acesulfame-k. *CRC Press.*, 47.
- Méndez-Arriaga F., Almanza R., Caballero A., Ruiz L., Zanella R., (2018). Piezas fotocatalíticas de TiO₂ y procesos para su elaboración, Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (IMPI), solicitud de patente numero MX/a/2018/010703.
- Mitchell, H. (Ed.). (2008). Sweeteners and sugar alternatives in food technology. John Wiley & Sons.
- Naidu, R. E. (2016). Emerging contaminants in the environment: risk-based analysis for better management. *Chemosphere*, 154, 350-357.
- Noora Perkola, S. V. (2016). Degradation of artificial sweeteners via direct and indirect photochemical reactions. *Environ Sci Pollut Res*, 13288–13297.
- Ohtani, B., Prieto-Mahaney, O. O., Li, D., & Abe, R. (2010). What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 216(2-3), 179-182.
- Ortega, A. (2014). *Investigación de las capacidades de la tecnología de Manufactura Aditiva FDM*. Tesis de Maestría: Universidad Nacional Autónoma de México. México.
- Punturat, V., & Huang, K. L. (2016). Degradation of acesulfame in aqueous solutions by electro-oxidation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 63, 286-294.
- Rubio-Clemente, A., Chica, E. L., & Peñuela, G. A. (2014). Aplicación del proceso Fenton en el tratamiento de aguas residuales de origen petroquímico. *Ingeniería y Competitividad*, 16(2), 223.
- Sandro Castronovo, A. W. (2017). Biodegradation of the artificial sweetener acesulfame in biological wastewater treatment and sandfilters. *Water Research*, 343-353.
- Scheurer, M. S. (2014). Transformation of the artificial sweetener acesulfame by UV light. *Science of the Total Environment*, 425-432.
- Secretaría de Economía. (2017). Diagnostico para el desarrollo de procesos de fabricación de manufactura aditiva.
- Susan D. Richardson, Susana Y. Kimura. (2017). Emerging environmental contaminants: Challenges facing our next generation and potential engineering solutions. *Environmental Technology & Innovation*, 8, 40-56.



- Whitehouse, C. R., Boullata, J., & McCauley, L. A. (2018). The potential toxicity of artificial sweeteners. *Food Journal*, 56(6), 251-261.
- Yañés, R. (2015). *Consideraciones para el diseño de piezas que serán construidas utilizando la Tecnología de Manufactura Aditiva FDM*. Tesis de Licenciatura: Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- Zaldumbide Ortiz, F. X., & Barrera Díaz, C. (2009). Remoción de Color en Aguas Contaminadas con tintas, pretratadas electroquímicamente mediante. Ozono en medio alcalino. *Quivera*, 11(1), 68-76.

Anexo

SPEA 10 JUNE 4TH-8TH 2018

PALACIO DE EXPOSICIONES Y CONGRESOS CABO DE GATA - CIUDAD DE ALMERÍA

POSTER COMMUNICATION CERTIFICATE

This is to certify that

FABIOLA MENDEZ-ARRIAGA

has presented the POSTER COMMUNICATION entitled:

TiO₂ 3D structures for environmental proposes: manufacturing and photocatalytic activity test

Mendez-Arriaga, F., Domínguez González, P.A., Hernandez Reyes, S., Ruiz Huerta, L., Caballero Ruiz, A., Almanza Salgado, R.

at the

10th European meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA10), held in Almería, Spain, on June 4th - 8th 2018

10TH EUROPEAN MEETING ON SOLAR CHEMISTRY AND PHOTOCATALYSIS: ENVIRONMENTAL APPLICATIONS

SIXTO MALATO
CONFERENCE CHAIRMAN

CIESOL
SOLAR ENERGY RESEARCH CENTER
JOINT CENTER UAL-PSA-UEM

WWW.SPEA10.COM



SEP
SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



UTP
UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE PACHUCA

Secretaría de
Educación Pública
Gobierno del Estado de Hidalgo



15 Aniversario

La Universidad Politécnica de Pachuca
otorga el presente

Reconocimiento a:

Paulina Abigail Domínguez González

Por su participación en la "I Jornada de colaboración Nanobiotecnología y Procesos fotocatalíticos" con el trabajo "*Diseño de un modelo 3D con propiedades fotocatalíticas a través de manufactura aditiva*".

Zempoala, Hidalgo, 8 de febrero de 2018.

Dr. Marco Antonio Flores González
Rector

Una Universidad para la Investigación



15 Aniversario

La Universidad Politécnica de Pachuca
otorga el presente

Reconocimiento a:

Stefany Hernández Reyes

Por su participación en la "I Jornada de colaboración Nanobiotecnología y Procesos fotocatalíticos" con el trabajo "*Diseño de un modelo 3D con propiedades fotocatalíticas a través de manufactura aditiva*".

Zempoala, Hidalgo, 8 de febrero de 2018.

Dr. Marco Antonio Flores González
Rector

Una Universidad para la Investigación