



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
AMBIENTAL – AGUA

**DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES MEDIANTE UN
PROCESO FOTOCATALÍTICO EMPLEANDO NANOTUBOS DE TiO₂**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN INGENIERÍA

PRESENTA:
I.Q. PALOMA ISABEL ZARAGOZA SÁNCHEZ

TUTOR PRINCIPAL:

DRA. ALMA CONCEPCIÓN CHÁVEZ MEJÍA
INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTORAL:

DRA. SILVIA LUCILA GELOVER SANTIAGO
INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGÍA DEL AGUA

DR. CARLOS EDUARDO BARRERA DÍAZ
CENTRO CONJUNTO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA SUSTENTABLE, UAEM-
UNAM

DR. PANDIYAN SARASVATHI THANGARASU
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

DRA. ROSA MARÍA RAMÍREZ ZAMORA
INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CIUDAD DE MÉXICO ENERO 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. Silvia Lucila Gelover Santiago

Secretario: Dr. Carlos Eduardo Barrera Díaz

Vocal: Dr. Pandiyan Sarasvathi Thangarasu

1 er. Suplente: Dra. Rosa María Ramírez Zamora

2 do. Suplente: Dra. Alma Concepción Chávez Mejía

Lugar donde se realizó la tesis:

INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM

TUTOR DE TESIS:

Dra. Alma C. Chávez Mejía

FIRMA

“Esta investigación se realizó en el Laboratorio de Ingeniería Ambiental el cual tiene una certificación de calidad ISO 9001:2008 otorgada por el Instituto Mexicano para la Normalización y Certificación, A. C. (IMNC) con registro RSGC 960 del día 11 de enero, 2016 a 11 de enero, 2019”

DEDICATORIA

A DIOS, A LA VIRGEN Y A MI ÁNGEL

Porque soy creyente y porque me permitieron nuevamente tener FE al hacerme pasar por momentos difíciles para que me diera cuenta de lo maravilloso que es reencontrarnos.

A MI FAMILIA

Dedico mi tesis de maestría a mis padres, por su paciencia en mis largos pasos y por ser mi mayor aliento.

A mis hermanos, por estar siempre a mi lado para escuchar y apoyar mis intentos.

A mis sobrinos, por quienes me esfuerzo para ser un buen ejemplo.

A mi perrito Pichi quien en todo momento ha estado presente en mi pensamiento.

Gracias por existir, por estar a mi lado y por llenarme de alegría.

AGRADECIMIENTOS

A la UNAM, por darme la oportunidad de pertenecer a una de las instituciones de mayor prestigio y reconocimiento en México y Latinoamérica.

Al Instituto de Ingeniería de la UNAM, por recibirme en sus instalaciones y brindarme los medios necesarios para llevar a buen término este trabajo de investigación.

Al Instituto de Investigación en Materiales de la UNAM, en especial al Físico Josué Romero por su invaluable apoyo en los análisis de Microscopía Electrónica. De la misma manera agradezco al Dr. Daniel de los Cobos por ser el vínculo entre el Instituto de Ingeniería y el Instituto de Investigación en Materiales.

Al Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, mi más grande agradecimiento al Dr. Carlos Eduardo Barrera Díaz y al Dr. Iván García Orozco por su apoyo en los análisis de Difracción de Rayos X. A la Mtra. Melina Tapia por su apoyo en los análisis de Microscopía de Fuerza Atómica.

A la sociedad mexicana porque a través del CONACYT me han otorgado una beca para terminar mis estudios de maestría.

Al programa EXCEED-SWINDON en conjunto con el Servicio Alemán de Intercambio Académico (DAAD), el gobierno alemán y la Universidad Técnica de Brunswick, por confiar en mí al aceptarme para realizar una estancia de investigación en el extranjero. De la misma manera agradezco al Dr. Rodolfo Silva Casarín por proporcionarme la información necesaria para conocer este programa.

A la Dra. Alma Chávez Mejía a quien puso todos los recursos humanos y materiales para la realización de esta tesis y para mi desarrollo profesional y a quien le agradezco enormemente su confianza, su amistad y su incondicional apoyo moral.

Al Dr. Salomón Ramiro Vásquez García de la UMSNH, a quien le agradezco el haber llegado a mi vida desde hace 6 años, en el momento adecuado, para compartir alegres e inolvidables momentos, compaginando viajes, risas y muchas aventuras. Gracias también por aguantarme en las noches de trabajo y en los días de prisa. Gracias por lograr hacer de nuestros espacios y nuestro tiempo algo común y habitual. Gracias por ser mi roomie, mi amigo, mi compañero...¡¡¡Gracias por los buenos recuerdos!!!

Al Dr. Julio César Morales del Instituto de Ingeniería por los materiales prestados.

A la Dra. Tatiana Klimova de la Facultad de Química de la UNAM por su apoyo en el análisis de Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis, por su enseñanza en el tema de catálisis y porque nuevamente me hizo sentir como una estudiante de ingeniería química.

Al Dr. José Elías Becerril Bravo por su apoyo en los análisis de cromatografía.

A mi comité tutorial por sus oportunas recomendaciones para mi trabajo de tesis.

Con mucho cariño a mis padres, hermanos, sobrinos, cuñados y a mi perro, quienes son mi mayor inspiración para ser una mejor profesionista. Gracias por creer en mí, por su apoyo incondicional y verdadero, por entender y soportar mis cambios de humor cuando el estrés del trabajo me invadía, por compartir conmigo triunfos, fracasos, sueños e inquietudes. ¡A ti Mamá! Gracias por tu paciencia y por llevarme siempre en tus oraciones. Nayeel, Alejandro y Paolo, lo prometido es deuda...gracias por sacrificar un poquito de sus vacaciones para colaborar como mis auxiliares gráficos.

Con cariño y respeto a la familia Zaragoza Bucio, a mis tíos y primos por brindarme su tiempo y hospitalidad.

A mis amigos y compañeros de cubículo Astrid, Isaac, Roxana, Marina, Dafne y Gerardo porque con ellos mi estancia en el Instituto y el trabajo experimental fue más ameno. ¡Astrid e Isaac! gracias por acompañarme esas madrugadas de trabajo en el laboratorio sin importar si era sábado, domingo o vacaciones, por hacerme reír y por siempre hacerme sentir bien.

Con mucho cariño, admiración y respecto a mis amigos de Brasil a quienes agradezco su tiempo, su sencillez y su paciencia. Profesor Ayrton, Darli, Jaque, Daiane, Raiara, Michael, Geovani, Júlia, Thaise, Angela, doña Ruth, gracias por recibirme con tanto cariño como si me conocieran de hace tiempo, por compartir sus conocimientos, sus costumbres y su comida, por enseñarme el idioma, por mostrarme su esencia y por ser maravillosas personas. Gracias por hacerme sentir “en casa”.

“Por mi Raza Hablará el Espíritu”

RESUMEN

El crecimiento poblacional en la zona metropolitana del Valle de México ha ocasionado un problema por falta de agua. Por tal razón, se propone el uso del agua del manantial de *Cerro Colorado* el cual reporta la presencia de contaminantes emergentes (CE), los cuales han sido eficientemente removidos por membranas de nanofiltración. Sin embargo, se genera una corriente de rechazo que debe tratarse antes de su descarga. Por lo tanto, en este trabajo se expone la utilización de un proceso fotocatalítico con nanotubos de TiO_2 (TNT), los cuales fueron exitosamente fabricados por oxidación anódica en medio ácido (TNT-A) y orgánico (TNT-O) para ser usados como fotocatalizadores en la degradación de naranja de metilo, nonilfenol y bisfenol A. Los fotocatalizadores fueron caracterizados por FESEM, EDS y XRD, mientras que el monitoreo de las reacciones se realizó a través de medidas de absorbancia, GC-MS, COT y DQO. FESEM mostró la formación de TNT perpendiculares al sustrato de Ti. EDS confirmó la presencia de Ti y O. Las fases anatasa y rutilo fueron observadas por XRD. La actividad fotocatalítica de los TNT sobre el naranja de metilo indicó que los TNT-O poseen mejor actividad que los TNT-A. Por lo tanto, las degradaciones de nonilfenol y bisfenol A en 3 diferentes matrices se realizaron usando los TNT-O. Los resultados muestran alta eficiencia de degradación de los CE en agua ultrapura, así como, remociones de DQO y COT de 33% y 69%, respectivamente, mientras que en el agua de rechazo y sintética, la complejidad de la matriz y los carbonatos afectaron negativamente las remociones de estos parámetros.

Palabras claves

Contaminantes emergentes, Fotocatálisis heterogénea, Nanotubos de TiO_2 , Naranja de metilo, Oxidación anódica.

ABSTRACT

The population growth in the metropolitan area of the Valley of Mexico has caused a problem due to lack of water. For this reason, the use of water from the Cerro Colorado spring is proposed, which reports the presence of emerging pollutants (EP), which have been efficiently removed by nanofiltration membranes. However, a reject current is generated which must be treated before it is discharged. Therefore, in this work the use of a photocatalytic process with TiO₂ nanotubes (TNT) is exposed, which were successfully manufactured by anodic oxidation in both acid (TNT-A) and organic (TNT-O) medium to be used as photocatalysts in the degradation of methyl orange, nonylphenol and bisphenol A. The photocatalysts were characterized by FESEM, EDS and XRD, while the monitoring of the reactions was carried out through absorbance, GC-MS, TOC and COD measurements. FESEM showed the formation of nanotubular structures perpendicular to the Ti substrate. The EDS spectra confirmed the presence of Ti and O. The phases anatase and rutile were observed via XRD analysis. The photocatalytic activity of TNT on methyl orange indicated that TNT-O possess better activity than TNT-A. Therefore, the degradation of nonylphenol and bisphenol A in 3 different arrays were performed using the TNT-O. The results show high efficiency of degradation of EP in ultrapure water, as well as, COD and TOC removals of 33% and 69%, respectively, while in the reject and synthetic water, the complexity of the array and the carbonates affected negatively the removal of these parameters.

Keywords

Emerging pollutants, Heterogeneous photocatalysis, TiO₂ nanotubes, Methyl orange, Anodic oxidation.

CONTENIDO

1.	INTRODUCCIÓN.....	1
2.	ANTECEDENTES	4
2.1.	NECESIDADES DE ABASTECIMIENTO DE AGUA POTABLE EN LA ZMVM Y FUENTES ALTERNAS	4
3.	FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	8
3.1.	CONTAMINANTES EMERGENTES Y CALIDAD DEL AGUA	8
3.2.	PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA (POA).....	11
3.3.	FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA (FCH).....	15
3.4.	SEMICONDUCTORES	15
3.4.1.	Titanio (Ti)	15
3.4.2.	Dióxido de titanio (TiO ₂)	16
3.5.	FACTORES QUE INFLUYEN EN EL DESEMPEÑO DE LA FCH	17
3.6.	CINÉTICA DE LAS REACCIONES FOTOCATALÍTICAS	31
3.7.	MECANISMOS DE LAS REACCIONES FOTOCATALÍTICAS.....	32
3.8.	OXIDACIÓN ANÓDICA	34
3.9.	FOTOCATALIZADORES NANOESTRUCTURADOS.....	35
3.10.	MECANISMO DE FORMACIÓN DE LOS TNT POR OXIDACIÓN ANÓDICA	36
3.11.	INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DE ANODIZACIÓN EN LA FORMACIÓN DE TNT	38
3.11.1.	Efecto del voltaje de anodización.....	38
3.11.2.	Efecto de la duración del proceso de anodización.....	39
3.11.3.	Efecto de la densidad de corriente eléctrica	39
3.11.4.	Efecto de la composición y la concentración del electrolito	39
3.11.5.	Efecto del electrolito soporte	40
3.11.6.	Efecto del pH del electrolito.....	40
3.11.7.	Efecto del contenido de agua en el electrolito	40
3.11.8.	Efecto de la temperatura de anodización (T _{anod}).....	41
3.11.9.	Efecto de la geometría de los electrodos	41
3.11.10.	Efecto del material de los electrodos	42
3.11.11.	Efecto de la limpieza de los electrodos	42
3.11.12.	Efecto del tamaño y la distancia entre los electrodos	43
3.11.13.	Efecto del tipo y velocidad de agitación	43
3.11.14.	Efecto del tratamiento térmico de los sustratos anodizados.....	44
3.12.	DIMENSIONES DE LOS TNT	44
3.13.	RELACIÓN DEL ESPESOR DEL TiO ₂ FORMADO POR ANODIZACIÓN CON EL VOLTAJE, EL TIEMPO Y EL COLOR DE LOS SUSTRATOS ANODIZADOS	46
4.	OBJETIVOS	49
4.1.	OBJETIVO GENERAL	49
4.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	49
5.	HIPÓTESIS	49
6.	JUSTIFICACIÓN	50
7.	ALCANCES	50
8.	METODOLOGÍA.....	51
8.1.	SOLVENTES, REACTIVOS Y SOLUCIONES.....	52
8.1.1.	Solventes.....	52
8.1.2.	Reactivos.....	53
8.1.3.	Soluciones	56
8.2.	MATERIALES Y EQUIPOS	59
8.2.1.	Materiales	59
8.2.2.	Equipos.....	59
8.3.	SÍNTESIS DE LOS TNT (FOTOCATALIZADORES)	64

8.3.1.	Pre-tratamiento de los sustratos de titanio (Ti)	64
8.3.2.	Oxidación anódica en los electrolitos ácido y orgánico.....	65
8.3.3.	Post-tratamiento de los sustratos de Ti anodizados	66
8.4.	CARACTERIZACIÓN DE LOS SUSTRATOS DE TI ANODIZADOS (TNT).....	66
8.4.1.	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)	66
8.4.2.	Espectroscopia dispersiva de energía (EDS)	67
8.4.3.	Difracción de rayos X (XRD)	67
8.5.	ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LOS TNT	68
8.5.1.	Determinación de la máxima absorción de luz del NM al pH natural	68
8.5.2.	Preparación de la curva de calibración	68
8.5.3.	Ensayos de degradación fotocatalítica.....	69
8.5.4.	Reducción de la actividad fotocatalítica	71
8.6.	DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE LOS CONTAMINANTES EMERGENTES (CE)	71
8.6.1.	Selección de los contaminantes emergentes.....	72
8.6.2.	Estabilidad de los contaminantes emergentes.....	74
8.6.3.	Ensayos de degradación fotocatalítica en agua ultrapura fortificada	74
8.6.4.	Ensayos de degradación fotocatalítica en agua de rechazo.....	74
8.6.5.	Efecto de los carbonatos sobre la degradación fotocatalítica en agua sintética	74
8.6.6.	Seguimiento de las reacciones de degradación	74
9.	RESULTADOS Y ANÁLISIS	76
9.1.	OBTENCIÓN DE LOS TNT EN LOS ELECTROLITOS ÁCIDO Y ORGÁNICO	76
9.2.	RELACIÓN ENTRE LAS CURVAS DE CORRIENTE Y EL MECANISMO DE FORMACIÓN DE LOS TNT.....	78
9.2.1.	Perfiles de corriente en función del tiempo de anodización.....	79
9.2.2.	Mecanismo de formación de los TNT.....	83
9.3.	CARACTERIZACIÓN DE LOS SUSTRATOS DE TI ANODIZADOS (TNT).....	84
9.3.1.	Análisis FESEM.....	84
9.3.2.	Análisis EDS.....	92
9.3.3.	Análisis XRD.....	95
9.4.	ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LOS TNT	97
9.4.1.	Determinación de la máxima absorción de luz del NM al pH natural	97
9.4.2.	Preparación de la curva de calibración	98
9.4.3.	Ensayos de degradación fotocatalítica.....	98
9.4.4.	Reducción de la actividad fotocatalítica	106
9.5.	DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE LOS CONTAMINANTES EMERGENTES.....	108
9.5.1.	Selección de los contaminantes emergentes.....	108
9.5.2.	Estabilidad de los contaminantes emergentes.....	108
9.5.3.	Ensayos de degradación fotocatalítica en agua ultrapura fortificada	109
9.5.4.	Ensayos de degradación fotocatalítica en el agua de rechazo y sintética.....	111
10.	CONCLUSIONES.....	121
11.	RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS.....	123
12.	ACTIVIDADES COMPLEMENTARIAS	124
12.1.	PRODUCCIÓN CIENTÍFICA.....	124
12.2.	ESTANCIA DE INVESTIGACIÓN	124
12.3.	DOCUMENTOS PROBATORIOS	125
13.	REFERENCIAS.....	131
14.	ANEXOS.....	145

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. VISTA SATELITAL DEL MANANTIAL CERRO COLORADO [FUENTE: GOOGLE MAPS].	5
FIGURA 2. CLASIFICACIÓN DE LOS PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA [RODRÍGUEZ <i>ET AL.</i> , 2010].	13
FIGURA 3. AMPLITUD DE LA BANDA PROHIBIDA DE MATERIALES AISLANTES, SEMICONDUCTORES Y METALES [VILLEGAS, 2014].	16
FIGURA 4. COMPARACIÓN DE LA TRAYECTORIA DE LA LUZ Y LOS ELECTRONES A TRAVÉS DE A) NANOPARTÍCULAS DE TiO ₂ , B) TNT ALEATORIOS Y C) TNT ORIENTADOS [PANG <i>ET AL.</i> , 2014].	35
FIGURA 5. COMPARACIÓN DEL PORCENTAJE DE CONVERSIÓN DE NARANJA DE METILO (EJE Y) EN FUNCIÓN TIEMPO (EJE X) USANDO TNT SINTETIZADOS SOBRE A) LÁMINAS DE Ti, B) MALLAS DE Ti Y C) ALAMBRES DE Ti [JAEGER <i>ET AL.</i> , 2011].	42
FIGURA 6. EXPRESIONES EMPÍRICAS PARA CALCULAR EL DIÁMETRO, LA LONGITUD Y EL ESPESOR DEL FONDO DE LOS TNT-O [ADAPTADO DE: MACAK <i>ET AL.</i> , 2008].	45
FIGURA 7. ESPESORES DE LA CAPA DE TiO ₂ (EJE Y) COMO UNA FUNCIÓN DEL VOLTAJE DE ANODIZACIÓN (EJE X) Y DE LA CONCENTRACIÓN DEL ELECTROLITO DE H ₂ SO ₄ [DIAMANTI <i>ET AL.</i> , 2013].	47
FIGURA 8. ESPESORES (EJE Y IZQUIERDO) Y DIÁMETROS (EJE Y DERECHO) DE LA CAPA TUBULAR DE TiO ₂ EN FUNCIÓN DEL VOLTAJE DE ANODIZACIÓN (EJE X) EN UN ELECTROLITO ORGÁNICO CONTENIENDO AGUA/GLICEROL/0.27 M NH ₄ F [MACAK <i>ET AL.</i> , 2008].	47
FIGURA 9. ESPESORES DE LA CAPA POROSA DE TiO ₂ (EJE Y, PROVENIENTES DEL SEM) OBTENIDOS POR ANODIZACIÓN A 20 V EN UN ELECTROLITO ÁCIDO CONTENIENDO 1 M H ₂ SO ₄ Y 0.15% EN PESO DE HF COMO FUNCIÓN DEL TIEMPO DE ANODIZACIÓN (EJE X) [BESTETTI <i>ET AL.</i> , 2007].	48
FIGURA 10. ESPESORES DE LA CAPA TUBULAR TiO ₂ (EJE Y, OBTENIDOS DE LAS IMÁGENES EN SECCIÓN TRANSVERSAL DEL SEM) EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE ANODIZACIÓN (EJE X) A 20 V EN UN ELECTROLITO ORGÁNICO CONTENIENDO AGUA/GLICEROL/0.27 M NH ₄ F [MACAK <i>ET AL.</i> , 2008].	48
FIGURA 11. DIAGRAMA DE FLUJO EXPERIMENTAL.	51
FIGURA 12. MOLÉCULA DE NARANJA DE METILO (PM = 327.33 G/MOL).	55
FIGURA 13. EQUIPO DE REACCIÓN (A) TUBO DE CUARZO Y (B) FOTOREACTOR	61
FIGURA 14. (A) MÓDULO DE PRUEBAS DE MEMBRANA, SEPA CF OSMONICS® Y (B) DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO DEL MÓDULO DE PRUEBAS DE MEMBRANA [JIMÉNEZ, 2011].	62
FIGURA 15. (A) PULIDO DE LOS SUSTRATOS DE Ti Y (B) SUSTRATOS DE Ti DESPUÉS DEL ATAQUE ÁCIDO.	65
FIGURA 16. ARREGLO EXPERIMENTAL PARA LA SÍNTESIS DE TNT - PROCESO DE OXIDACIÓN ANÓDICA [ELABORADO POR EL AUTOR].	66
FIGURA 17. FOTOREACTOR EN OPERACIÓN.	70
FIGURA 18. SUSTRATOS DE Ti ANODIZADOS (TNT) EN LOS ELECTROLITOS: A) ÁCIDO Y B) ORGÁNICO.	76
FIGURA 19. MONITOREO DE LA CORRIENTE (A) Y EL VOLTAJE (V) DURANTE LA SÍNTESIS DE LOS TNT.	79
FIGURA 20. PERFILES DE VOLTAJE (EJE Y IZQUIERDO) Y CORRIENTE (EJE Y DERECHO) Vs TIEMPO (EJE X) DURANTE LA ANODIZACIÓN DE Ti EN EL ELECTROLITO ÁCIDO.	80
FIGURA 21. PERFILES DE VOLTAJE (EJE Y IZQUIERDO) Y CORRIENTE (EJE Y DERECHO) Vs TIEMPO (EJE X) DURANTE LA ANODIZACIÓN DE Ti EN EL ELECTROLITO ORGÁNICO.	80
FIGURA 22. PERFILES DE CORRIENTE Vs TIEMPO DURANTE LA ANODIZACIÓN DE Ti EN LOS ELECTROLITOS ÁCIDO Y ORGÁNICO.	82
FIGURA 23. MECANISMO DE FORMACIÓN DE LOS TNT. LADO IZQUIERDO: SECUENCIA DE LAS ETAPAS DE FORMACIÓN DE LOS TNT [ADAPTADO DE: MACAK <i>ET AL.</i> , 2008]. LADO DERECHO: MICROGRAFÍAS FESEM DE LA SUPERFICIE DEL TiO ₂ CON EL PROGRESO DE LA ANODIZACIÓN [OBTENIDAS POR EL AUTOR USANDO EL ELECTROLITO ÁCIDO].	83
FIGURA 24. MORFOLOGÍA SUPERFICIAL DE LOS SUSTRATOS ANODIZADOS EN EL ELECTROLITO ÁCIDO A 10,000X, 25,000X, 50,000X, 100,000X Y 200,000X MAGNIFICACIONES. (A)-(E) CARA PRINCIPAL Y (F)-(J) CARA POSTERIOR.	86
FIGURA 25. FORMACIÓN DE POROS SOBRE UN COSTADO DE LA LÁMINA DE Ti ANODIZADO (A) 25,000X Y (B) 100,000X.	87
FIGURA 26. MICROGRAFÍAS PROVENIENTES DEL CORTE TRANSVERSAL DE LOS SUSTRATOS ANODIZADOS EN EL ELECTROLITO ÁCIDO A DIFERENTES MAGNIFICACIONES. PERFIL DE LOS TNT-A Y SUS DIMENSIONES (A) 25,000X, (B) Y (D) 50,000X, (C) Y (E) 100,000X Y (F) 200,000X.	88

FIGURA 27. MORFOLOGÍA SUPERFICIAL DE LOS SUSTRATOS ANODIZADOS EN EL ELECTROLITO ORGÁNICO A DIFERENTES MAGNIFICACIONES (A) 2,500X, (B) 10,000X, (C) 25,000X, (D) 50,000X, (E) 100,000X Y (F) 200,000.....	89
FIGURA 28. MORFOLOGÍA SUPERFICIAL DEL SUSTRATO DE TI NUEVO (A) 10,000X Y (B) 25,000X.....	92
FIGURA 29. ESPECTROS EDS DE LOS (A) TNT-A Y (B) TNT-O.	92
FIGURA 30. ESPECTROS EDS DEL SUSTRATO DE TI NUEVO.	94
FIGURA 31. MICROGRAFÍAS FESEM A DIFERENTES MAGNIFICACIONES (A) 1,000X, (B) 10,000X, (C) 50,000X Y (D) 100,000X INDICANDO EN CÍRCULOS ROJOS LAS IMPUREZAS (CARBONO) DEL SUSTRATO DE TI (99.7% PUREZA) NUEVO.....	94
FIGURA 32. PATRONES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE (A) LOS TNT-A Y (B) LOS TNT-O.	95
FIGURA 33. BARRIDO ESPECTRAL (200-700 NM) DE LAS SOLUCIONES DE NM (SIN AJUSTE DE PH) PREPARADAS A 10, 8, 6, 4, 2, 1 Y 0.5 MG/L.....	97
FIGURA 34. CURVA DE CALIBRACIÓN PARA EL NM AL PH NATURAL ($\lambda_{MAX}= 463$).	98
FIGURA 35. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL SOBRE LA EFICIENCIA DE DEGRADACIÓN (η_D) DEL NM ($V_{NM}= 20$ ML, $\lambda= 463$ NM) SIN AJUSTE DE PH USANDO A) Y B) LOS TNT-A Y C) Y D) LOS TNT-O.	99
FIGURA 36. BARRIDO ESPECTRAL (300-600 NM) DE LAS SOLUCIONES DE NM CON AJUSTE DE PH.	103
FIGURA 37. EFECTO DEL PH INICIAL DE LA SOLUCIÓN SOBRE LA EFICIENCIA DE DEGRADACIÓN (η_D) DEL NM ($C_{NM}= 10$ MG/L, $V_{NM}= 20$ ML) BAJO ILUMINACIÓN UV (254 NM) POR 120 MIN USANDO A) Y B) LOS TNT-A Y C) Y D) LOS TNT-O.....	104
FIGURA 38. VARIACIÓN DE LOS DIFERENTES VALORES DE PH ANALIZADOS ($C_{NM}= 10$ MG/L, $V_{NM}= 20$ ML) EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE REACCIÓN USANDO A) LOS TNT-A Y B) LOS TNT-O.	106
FIGURA 39. REDUCCIÓN DE LA η_D DEL NM ($C_{NM}= 10$ MG/L, $V_{NM}= 20$ ML) AL PH NATURAL SOBRE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE LOS A) TNT-A Y B) TNT-O.	107
FIGURA 40. MOLÉCULAS DE (A) NONILFENOL Y (B) BISFENOL A [ELABORADAS POR EL AUTOR].	108
FIGURA 41. ESTABILIDAD DE LOS CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUA ULTRAPURA.	108
FIGURA 42. CURVAS DE CALIBRACIÓN DEL NONILFENOL Y BISFENOL A EN AGUA ULTRAPURA A PH NATURAL (PH= 6).	109
FIGURA 43. EFICIENCIA DE DEGRADACIÓN DE LOS CONTAMINANTES EMERGENTES EN AGUA ULTRAPURA FORTIFICADA SIN AJUSTE DE PH USANDO LOS TNT-O.....	110
FIGURA 44. VARIACIÓN DE PARÁMETROS FISCOQUÍMICOS EN EL AGUA ULTRAPURA FORTIFICADA ($C_0= 1000$ μ G/L, $V_0= 20$ ML) EN FUNCIÓN DEL TIEMPO A) PH Y TEMPERATURA Y B) DQO.	111
FIGURA 45. VARIACIÓN DE PARÁMETROS FISCOQUÍMICOS EN EL AGUA DE RECHAZO FORTIFICADA CON 1000 μ G/L AL PH NATURAL A) PH Y TEMPERATURA, B) CONDUCTIVIDAD Y SDT, c) DQO Y D) COT.	113
FIGURA 46. VARIACIÓN DE PARÁMETROS FISCOQUÍMICOS EN EL AGUA DE RECHAZO FORTIFICADA CON 1000 μ G/L Y AJUSTE A PH= 1 A) PH Y TEMPERATURA, B) CONDUCTIVIDAD Y SDT, c) DQO Y D) COT.....	114
FIGURA 47. VARIACIÓN DE PARÁMETROS FISCOQUÍMICOS EN EL AGUA SINTÉTICA AL PH NATURAL A) PH Y TEMPERATURA, B) CONDUCTIVIDAD Y SDT, c) DQO Y D) COT.	116
FIGURA 48. COMPARACIÓN DE RESULTADOS FISCOQUÍMICOS DEL PROCESO DE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA APLICADO A LA DEGRADACIÓN DE NF Y BPA EN DIFERENTES MATRICES ACUOSAS A) PH, B) TEMPERATURA, C) CONDUCTIVIDAD, D) SDT, E) DQO Y F) COT.	117
FIGURA 49. ESQUEMA GENERAL DE LAS RUTAS DE REACCIÓN FOTOCATALÍTICA DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS (ABREVIADOS COMO «RH») [CHÁVEZ <i>ET AL.</i> , 2017].	118
FIGURA 50. PROCESO DE ELUCIÓN.	146
FIGURA 51. DIAGRAMA DE ALGUNAS DE LAS SEÑALES QUE SE GENERAN CON UN MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO.....	148

LISTA DE TABLAS

TABLA 1. OPCIONES PARA LA DISPOSICIÓN DE LA CORRIENTE DE RECHAZO [METCALF Y EDDY, 2003].	6
TABLA 2. PROCESOS CONVENCIONALES DE REMOCIÓN/DEGRADACIÓN PARA LA ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES [ADAPTADO DE: CARP <i>ET AL.</i> , 2004; VAN DER BRUGGEN, 2008; ACERO <i>ET AL.</i> , 2010; HOMEM Y SANTOS, 2011; BONTON <i>ET AL.</i> , 2011].	7
TABLA 3. DATOS HISTÓRICOS DE LA CALIDAD DEL AGUA DEL MANANTIAL <i>CERRO COLORADO</i> (1997-2011) [ADAPTADO DE: JIMÉNEZ Y CHÁVEZ, 1997; JIMÉNEZ Y CHÁVEZ, 1999; TORRES, 2001; JIMÉNEZ Y CHÁVEZ, 2004; JIMÉNEZ, 2005, AGUILAR, 2006; GIBSON <i>ET AL.</i> , 2007; SILVA, 2008; JIMÉNEZ <i>ET AL.</i> , 2010; NEIRA <i>ET AL.</i> , 2010; ARCOS, 2010; CHÁVEZ <i>ET AL.</i> , 2011].	9
TABLA 4. LÍMITES PERMISIBLES DE LA CALIDAD DEL AGUA PARA USO Y CONSUMO HUMANO [NOM-127-SSA1-1994; WHO, 2006; US EPA, 2007; JIMÉNEZ <i>ET AL.</i> , 2013].	10
TABLA 5. DATOS HISTÓRICOS DE LA CALIDAD DE LA CORRIENTE DE RECHAZO [ADAPTADO DE: JIMÉNEZ <i>ET AL.</i> , 2013; CHÁVEZ, 2015].	10
TABLA 6. COMPARACIÓN DEL POTENCIAL DE OXIDACIÓN DE ALGUNOS AGENTES OXIDANTES [METCALF Y EDDY, 2003].	12
TABLA 7. VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LOS PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA. [ADAPTADO DE: METCALF Y EDDY, 2003; SALGADO TRÁNSITO, 2007; KLAMERTH <i>ET AL.</i> , 2009].	14
TABLA 8. CRITERIOS DE SELECCIÓN DE LOS CONTAMINANTES EMERGENTES.	73
TABLA 9. CONDICIONES DE SÍNTESIS DE LOS TNT EN LOS ELECTROLITOS ÁCIDO Y ORGÁNICO.	77
TABLA 10. ESPESORES DE LA CAPA DE TiO_2 FORMADA DURANTE LA ANODIZACIÓN DE TI EN LOS ELECTROLITOS ÁCIDO Y ORGÁNICO.	78
TABLA 11. DIMENSIONES DE LOS TNT SINTETIZADOS EN ELECTROLITO ÁCIDO Y EN ELECTROLITO ORGÁNICO.	90
TABLA 12. CANTIDAD PORCENTUAL DE O Y TI.	93
TABLA 13. TAMAÑO DE CRISTALITA.	96
TABLA 14. CONSTANTES CINÉTICAS (k) Y COEFICIENTES DE REGRESIÓN LINEAL (R^2) DE LA DEGRADACIÓN DEL NM CON LOS TNT-A A DIFERENTES CONCENTRACIONES INICIALES.	102
TABLA 15. CONSTANTES CINÉTICAS (k) Y COEFICIENTES DE REGRESIÓN LINEAL (R^2) DE LA DEGRADACIÓN DEL NM CON LOS TNT-O A DIFERENTES CONCENTRACIONES INICIALES.	103
TABLA 16. TIEMPO DE VIDA MEDIA ($T_{1/2}$) DEL NM ($C_{0-NM} = 10$ MG/L, $V_{NM} = 20$ ML) AL PH NATURAL DESPUÉS DE VARIOS PERIODOS DE USO.	107
TABLA 17. CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DEL AGUA DE RECHAZO Y SINTÉTICA.	112

ABREVIATURAS, ACRÓNIMOS Y SÍMBOLOS

BPA	Bisfenol A
C_0	Concentración inicial
CE	Contaminantes emergentes
COD	Carbono Orgánico Disuelto
COT	Carbono Orgánico Total
DQO	Demanda química de Oxígeno
E_0	Potencial de oxidación
EDS	Espectroscopía de Energía Dispersiva
FCH	Fotocatálisis Heterogénea
FESEM	Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo
GC-MS	Cromatografía de Gases-Espectrometría de Masas
GTR	Grupo de Tratamiento y Reúso
HPLC	Cromatografía de Líquidos de Alta Eficiencia
ICDD	International Center for Diffraction Data
IIUNAM	Instituto de Ingeniería de la UNAM
JCPDS	Joint Committee Powder Diffraction Standards
LD	Límite de Detección
L-H	Langmuir-Hinshelwood
LMP	Límite Máximo Permisible
MON	Materia Orgánica Natural
N/A	No Aplica
N/D	No Disponible
N/R	No Regulado
NF	Nonilfenol
NM	Naranja de metilo
$O_2^{\cdot-}$	Radicales superóxido
OD	Oxígeno Disuelto
OH^-	Aniones hidroxilo
OH^{\cdot}	Radicales hidroxilo
PDF-2	Powder Diffraction File
PM	Peso molecular
POA	Procesos de Oxidación Avanzada
PZC	Punto de carga cero
r_{dq}	Velocidad de disolución química del TiO_2
r_{fe}	Velocidad de formación electroquímica o velocidad de oxidación del Ti
R^2	Coefficiente de regresión lineal o coeficiente de correlación
SDT	Sólidos Disueltos Totales
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido

SEI	Imagen de electrones secundarios
SMNF	Sistema de membranas de nanofiltración
$t_{1/2}$	Tiempo de vida media
T_{anod}	Temperatura de anodización
TiO_2/Ti	Dióxido de titanio soportado sobre titanio
TNs	Nanotubos
TNT	Nanotubos de TiO_2
TNT-A	Nanotubos de TiO_2 sintetizados en el electrolito ácido
TNT-O	Nanotubos de TiO_2 sintetizados en el electrolito orgánico
TNT/Ti	Nanotubos de TiO_2 soportados sobre titanio
UV	Luz Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-Visible
Vol.	Volumen
XRD	Difracción de Rayos X
ZMVM	Zona Metropolitana del Valle de México
ΔV_{anod}	Diferencia de potencial de anodización
η_d	Eficiencia de degradación
θ	Ángulo tetha
k	Constante cinética o constante de velocidad de reacción
λ	Longitud de onda
λ_{max}	Longitud de onda de máxima absorción de luz

1. INTRODUCCIÓN

El medio ambiente está usualmente contaminado con una gran variedad de sustancias orgánicas. En las últimas décadas se ha determinado que el agua residual municipal contiene más de 200 diferentes microcontaminantes orgánicos también llamados contaminantes emergentes (CE) que pueden causar efectos adversos a la salud y a los ecosistemas [Barceló, 2003]. Pues ya que se encuentran en concentraciones bajas (cantidades traza) del orden de microgramos o nanogramos por litro, diversos estudios han demostrado que actúan como agentes tóxicos, mutagénicos o causan efectos de disrupción endócrina [Campbell, 2006; Connolly *et al.*, 2011]. Particularmente en México, tanto suelos como cuerpos de agua son receptores de una importante cantidad de CE provenientes de descargas municipales e industriales no tratadas e incluso de plantas de tratamiento ineficientes [Becerril, 2009].

Los CE provienen de productos de uso común como fármacos y sus metabolitos, drogas, artículos del cuidado personal, hidrocarburos, insecticidas, retardantes de flama, inhibidores de corrosión, surfactantes, hormonas, agentes antibacteriales, detergentes, aditivos para alimentos, aditivos industriales, entre otros, y muchos de ellos no están incluidos en las normas ambientales y de salud existentes por lo que su monitoreo es incipiente y los estudios acerca de su tratamiento son escasos [Barceló, 2003; De la Cruz *et al.*, 2012].

En la actualidad los CE son un tema de interés para las instituciones responsables de regular la calidad del agua; especialmente la potable [Daughton y Ternes, 1999; Kümmerer, 2001], ya que algunos de ellos han demostrado ser recalcitrantes debido a que en ocasiones no son completamente eliminados por tratamientos convencionales como procesos biológicos, fisicoquímicos o de oxidación como la cloración y ozonación [Acero *et al.*, 2010; Mazille *et al.*, 2010; Klamerth *et al.*, 2010; Miranda *et al.*, 2010; Homen y Santos, 2011]. De modo que, la necesidad de contar con sistemas de tratamiento capaces de eliminar satisfactoriamente esos compuestos, ha llevado a proponer procesos de oxidación avanzada (POA) como complemento a los tratamientos convencionales para eliminar de manera efectiva compuestos orgánicos complejos [Metcalf y Eddy, 2003]. Estos procesos se caracterizan por convertir a la mayoría de los compuestos orgánicos en dióxido de carbono, agua y aniones inorgánicos, a través de procesos fisicoquímicos que generan radicales libres en condiciones de presión y temperatura cercanas a las condiciones ambientales [Glaze *et al.*, 1987; Androozzi *et al.*, 1999; Metcalf y Eddy, 2003; Homen y Santos, 2011, Skupin, 2012].

Entre los POA más estudiados para eliminar compuestos recalcitrantes del agua destaca la fotocatalisis heterogénea (FCH), la cual se basa en la activación con luz ultravioleta (UV) de una superficie fotosensible (fotocatalizadores basados generalmente en óxidos de metales semiconductores como el TiO_2) para generar radicales hidroxilo (OH^\bullet) que por su alta reactividad y poca selectividad oxidan los compuestos presentes en el agua. Más allá de que sus resultados la postulan como una opción viable para la eliminación de CE, la FCH no incluye la adición de reactivos costosos [Andreozzi *et al.*, 1999; Homem y Santos, 2011]. Por otra parte, el fotocatalizador mejora su eficiencia si se utilizan formas nanoestructuradas tales como nanopartículas, nanoalambres, nanobarras, nanofibras y nanotubos, las cuales incrementan el área superficial¹ [Bignozzi, 2011; Asma *et al.*, 2013].

En México los estudios sobre el tratamiento de CE en medios acuosos son escasos, no obstante, el Instituto de Ingeniería de la UNAM (IIUNAM) a través del Grupo de Tratamiento y Reúso (GTR) ha venido realizando estudios acerca de la presencia y eliminación de estos contaminantes en fuentes de abastecimiento del acuífero del valle de Tula, cuya presencia se debe a la infiltración natural del agua residual sin tratamiento que es empleada para riego de esa zona agrícola. Específicamente en el acuífero somero del valle de Tula; en el manantial denominado *Cerro Colorado*, se reporta la presencia de al menos 17 de ellos (nonilfenol, triclosán, bisfenol A, butilbencilftalato, Di-2-etilhexilftalato, estrona, 17β estradiol, 17α etinilestradiol, ácido clofibrico, 2,4-D, ketoprofeno, gemfibrozil, ibuprofeno, ácido salicílico, naproxeno, diclofenaco y carbamazepina). Para su eliminación se instaló una planta piloto a base de membranas de nanofiltración. Con el fin de reducir incrustaciones en la membrana y prolongar su vida útil la planta piloto fue equipada con un sistema de suavización por resina de intercambio iónico como una etapa de pre-tratamiento. El tren de tratamiento resultó efectivo para generar agua potable segura en términos de estos compuestos; sin embargo, durante el proceso se produce una corriente de rechazo concentrada en sales y CE a la cual es necesario dar tratamiento antes de su descarga para reducir al mínimo el riesgo de acumulación y translocación en las matrices ambientales de la zona.

De manera particular, en esta investigación se evaluó la degradación fotocatalítica del bisfenol A (BPA) y el nonilfenol (NF) en el agua de rechazo proveniente de una membrana plana de nanofiltración operada en el laboratorio, mediante el uso de nanotubos de TiO_2 (fotocatalizadores) obtenidos por oxidación anódica de sustratos de Ti puro usando diferentes electrolitos. Los nanotubos de TiO_2 (abreviados como «TNT») fueron caracterizados por FESEM, EDS y XRD. Con el propósito de evaluar la actividad fotocatalítica de los TNT se realizaron pruebas de

¹ El incremento en el área superficial permite un mejor aprovechamiento de la luz UV, por lo tanto, una mayor producción de radicales libres.

degradación de naranja de metilo (abreviado como «NM») a diferentes valores de pH y concentraciones iniciales. Finalmente, los ensayos de degradación fotocatalítica del BPA y el NF en el agua de rechazo se llevó a cabo empleando el fotocatalizador con el cual se obtuvo la mayor eficiencia de degradación (η_d) del NM.

Por todo lo anterior, resulta evidente la necesidad de estudiar la eliminación de CE en matrices complejas mediante el empleo de procesos de remediación más efectivos que los convencionales, por lo que la búsqueda de nuevas alternativas para el tratamiento de rechazos de membranas es un área de oportunidad para la investigación.

2. ANTECEDENTES

El presente capítulo describe la situación de escasez de agua potable en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) como consecuencia del crecimiento acelerado de la población. Se habla del uso potencial de fuentes de abastecimiento no convencionales, así como, de los procesos de tratamiento para remover compuestos recalcitrantes del agua.

2.1. Necesidades de abastecimiento de agua potable en la ZMVM y fuentes alternas

Actualmente en la ZMVM viven 20.4 millones de personas. El crecimiento poblacional acelerado en esta zona con un área de 8000 km² ha ocasionado un problema por falta de agua para la población el cual se espera que en un futuro sea dramático [Jiménez y Marín, 2004]. Para el año 2013 los requerimientos de agua potable eran estimados en 70 m³/s y para cubrir tal demanda se ha tenido que importar agua de otras cuencas. El acuífero local suministra 66% de la demanda total, el río Magdalena provee un 1% y el resto del agua es importado del acuífero de Lerma que aporta el 8% y de la batería de presas conocida como Cutzamala que tiene una aportación de 33% [Cañedo *et al.*, 2013]. Considerando que las necesidades de abastecimiento de agua potable para la población de la ciudad siguen en aumento (más de 8, 700,000 habitantes según el CONAPO para el año 2020), se ha propuesto el uso de fuentes de abastecimiento no convencionales [Jiménez y Marín, 2004] entre las que destaca el empleo del agua del acuífero del Valle de Tula. Este acuífero se formó por la recarga artificial indirecta del agua residual que envía la ciudad de México desde el año 1912 y que es empleada para riego. La recarga del acuífero es de 25 m³/s lo que dió lugar a la formación de manantiales [Jiménez y Marín, 2004], el más importante de éstos es el de *Cerro Colorado (Figura 1)* ubicado en el municipio de Tlahuelilpan en el estado de Hidalgo (Latitud Norte 20°07'13", Longitud Oeste 99°15'43"), en pleno distrito de riego del Valle del Mezquital que con un gasto de 600 L/s abastece a 140,000 personas de las comunidades de Tezontepec, Tetepango, Mixquiahuala, Progreso y Francisco I. Madero.

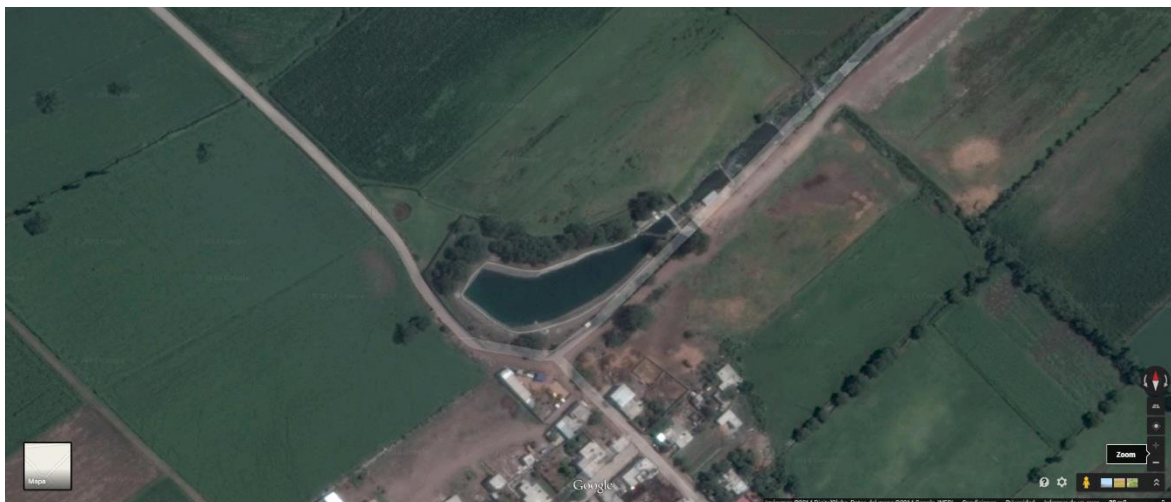


Figura 1. Vista satelital del manantial Cerro Colorado [Fuente: Google maps].

El desarrollo de una sociedad consumista ha conducido al aumento de la actividad industrial y por consiguiente a la producción de una gran cantidad de sustancias químicas que entran al ciclo del agua a través de diferentes vías. Aunque el suelo actúa como medio depurador y remueve gran cantidad de los contaminantes que originalmente se encuentran presentes en el agua residual, algunos estudios han demostrado que en algunas zonas el agua residual infiltrada que proviene de la Ciudad de México contiene bacterias coliformes [Gallegos *et al.*, 1999; CEPIS, 2002; Jiménez, 2007]. Conjuntamente otros estudios realizados en el manantial *Cerro Colorado* reportan la presencia de CE [Jiménez, 2005, Murillo *et al.*, 2006, Silva, 2008 y Chávez *et al.*, 2011] que deben separarse del agua de suministro por sus potenciales efectos adversos a la salud de las personas y a los ecosistemas. Debido a su baja concentración y persistencia en el ambiente la eliminación de estos contaminantes por métodos convencionales resulta poco efectiva. La tecnología de membranas de nanofiltración se ha planteado como una alternativa efectiva para la remoción de este tipo de contaminantes [Kimura *et al.*, 2003]. Sin embargo, se produce una corriente concentrada llamada rechazo que debe ser tratada antes de su disposición o descarga.

Metcalf y Eddy (2003) proponen una variedad de opciones para la disposición de la corriente de rechazo de los procesos de membranas (**Tabla 1**). Entre las mejores opciones para este caso en particular, destacan la irrigación y las descargas en agua superficial y en los sistemas de drenaje, siempre y cuando el agua cumpla con los requerimientos establecidos en las normas oficiales mexicanas correspondientes (NOM-001-SEMARNAT-1996, NOM-002-SEMARNAT-1996, NOM-003-SEMARNAT-1997 y NOM-014-CONAGUA-2003). Sin embargo, para la mayoría de los CE no existe hasta el momento una referencia para determinar el límite máximo permisible (LMP) en la descarga, por ello se sugiere que la concentración final de cada contaminante no exceda la concentración de éste en el cuerpo receptor.

Tabla 1. Opciones para la disposición de la corriente de rechazo [Metcalf y Eddy, 2003].

Opciones de disposición	Descripción
Descarga al mar	Es la opción ideal para las instalaciones localizadas en las regiones costeras.
Descarga en agua superficial	La descarga del rechazo de membranas en aguas superficiales es el método de disposición más común para las corrientes concentradas. Sin embargo, esta descarga debe ser tratada.
Irrigación	La irrigación es útil cuando se tienen bajas concentraciones de contaminantes.
Descarga a los sistemas de drenaje	Esta opción es adecuada solamente para descargas mínimas, de tal manera que el aumento en SDT no sea significativo (≤ 20 mg/L).
Inyección en pozos profundos	Esta opción es útil cuando los acuíferos del subsuelo contienen agua salobre o inadecuada para uso doméstico.
Estanques de evaporación	Requieren de gran área superficial.
Evaporación térmica controlada	Este proceso requiere de mucha energía.

Actualmente, una amplia gama de procesos convencionales tanto biológicos como fisicoquímicos abarcan el espectro del tratamiento de agua. Entre las tecnologías que más se utilizan para la remoción de CE se encuentran las mencionadas en la **Tabla 2**, las cuales han resultado poco efectivas para su total eliminación.

Tabla 2. Procesos convencionales de degradación/remoción para la eliminación de contaminantes emergentes [Adaptado de: Carp *et al.*, 2004; Van der Bruggen, 2008; Acero *et al.*, 2010; Homem y Santos, 2011; Bonton *et al.*, 2011].

	Proceso	Desventajas
Procesos destructivos	Procesos biológicos	Presentan degradaciones incompletas.
	Oxidación química con ozono y cloro	Es incapaz de mineralizar todas las sustancias orgánicas. Generan subproductos de reacción altamente tóxicos. No son económicamente viables para la eliminación de contaminantes en bajas concentraciones.
Procesos no destructivos	Coagulación/floculación	Tiene baja efectividad para encapsularlos.
	Adsorción con carbón activado	Su regeneración es costosa. El adsorbente se satura muy rápido. Este proceso solo transfiere a los contaminantes de la fase líquida a la fase sólida produciendo un residuo donde los contaminantes están concentrados.
	Procesos de membranas	Se produce una corriente de rechazo que concentra a los contaminantes y la cual debe someterse a un post-tratamiento antes de su descarga.

Debido a lo anterior se resalta la necesidad de desarrollar procesos más específicos y efectivos para eliminar CE. Para esto, hasta el momento los POA han demostrado cumplir con las características requeridas [Klamerth *et al.*, 2010; De la Cruz *et al.*, 2012].

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Este capítulo contiene el estado del arte que incluye los temas de CE y calidad del agua, POA, FCH y factores que influyen en su desempeño, semiconductores, fotocatalizadores nanoestructurados, cinética y mecanismos de las reacciones fotocatalíticas, oxidación anódica, dimensiones y mecanismo de formación de los TNT por oxidación anódica e influencia de los parámetros de anodización.

3.1. Contaminantes emergentes y calidad del agua

Los microcontaminantes orgánicos también llamados emergentes son compuestos no regulados por las autoridades ambientales. Estos contaminantes provienen de productos de uso común como hormonas, plastificantes, fármacos, agentes antibacteriales, tensoactivos, entre otros [Kümmerer, 2001; Metcalf y Eddy, 2003; De la Cruz *et al.*, 2012] y se miden en el orden de microgramos o nanogramos por litro en matrices líquidas y de nanogramos o picogramos por gramo en matrices sólidas [Kümmerer, 2001; Klamerth *et al.*, 2009; Becerril, 2009;]. Los CE representan un riesgo latente a la salud y al ambiente ya que se ha descubierto que estando en bajas concentraciones actúan como agentes tóxicos, mutagénicos o causan efectos de disrupción endócrina² [Campbell, 2006; Connolly *et al.*, 2011]. Aunado a lo anterior, su persistencia en el ambiente hace que su eliminación por métodos convencionales resulte poco efectiva.

Actualmente la fuerte concentración poblacional en las grandes urbes; como la ciudad de México; y los altos niveles de consumo de productos industrializados hace que estos contaminantes lleguen a los cuerpos de agua natural vía el agua residual municipal en donde se han encontrado más de 200 [Barceló, 2003; Metcalf y Eddy, 2003]. Estudios de calidad del agua realizados en el manantial de *Cerro Colorado* (**Tabla 3**) han demostrado la presencia de un grupo de al menos 17 CE [Jiménez *et al.*, 2005, Murillo *et al.*, 2006, Silva, 2008 y Chávez *et al.*, 2011]. Además, de acuerdo con las regulaciones de calidad del agua de las instituciones indicadas en la **Tabla 4**, el agua del manantial posee altos valores de sólidos disueltos totales, sulfatos, nitratos, dureza total y turbiedad. Por otro lado, si bien la materia orgánica medida como COT no resultó alta como para considerar que puede taponar una membrana de nanofiltración, ésta puede ser la principal causa de ensuciamiento por adsorción.

² Los disruptores endócrinos interfieren en la producción, liberación, transporte, metabolismo, ligación, acción y eliminación de hormonas naturales del cuerpo que son las responsables del crecimiento y reproducción [Bila y Dezotti, 2007; Kozłowska *et al.*, 2010; Martins, 2013].

Para eliminar los CE del agua del manantial se instaló una planta piloto con un sistema de membranas de nanofiltración (SMNF) el cual resultó efectivo para removerlos. Sin embargo, se produce una corriente de rechazo concentrada en sales y en CE a la cual es necesario dar tratamiento antes de su descarga. Adicionalmente se cuenta con resultados de calidad de la línea del rechazo (**Tabla 5**), donde destaca una alta conductividad y elevadas concentraciones de sólidos disueltos totales, dureza, nitratos, sulfatos, cloruros, ácido salicílico, butilbencilftalato, nonilfenoles, bisfenol A y triclosán.

Tabla 3. Datos históricos de la calidad del agua del manantial *Cerro Colorado* (1997-2011) [Adaptado de: Jiménez y Chávez, 1997; Jiménez y Chávez, 1999; Torres, 2001; Jiménez y Chávez, 2004; Jiménez, 2005, Aguilar, 2006; Gibson *et al.*, 2007; Silva, 2008; Jiménez *et al.*, 2010; Neira *et al.*, 2010; Arcos, 2010; Chávez *et al.*, 2011].

Parámetros		Valor Mínimo	Valor Máximo	Valor Promedio	Desviación estándar	LD
Fisicoquímicos						
pH		7.3	7.3	7.3	0.0	N/D
Turbiedad (NTU)		0.0	5.0	0.9	0.0	N/D
Oxígeno disuelto (mg/L)		5.5	5.5	5.5	5.5	N/D
SDT (mg/L)		12	11128	1789	12	N/D
DQO (mg/L)		2.0	49	23	1.9	N/D
COT (mg/L)		1.0	32	12	1.0	N/D
Nitratos (mg/L)		0.1	50	15	0.1	N/D
Dureza total (mg CaCO ₃ /L)		48	1009	405	48	N/D
Dureza de calcio (mg/L)		69	132	99	69	N/D
Conductividad (µS/cm)		332	3613	1574	332	N/D
Sulfatos (mg/L)		149	1750	477	149	N/D
Contaminantes emergentes (ng/L)						
Disruptores endócrinos potenciales	Nonilfenoles (NF)	1.82	16.00	6.13	1.82	1.00
	Triclosán	0.76	8.90	2.68	0.76	0.10
	Bisfenol A (BPA)	0.81	2.15	1.54	0.81	0.50
	Butilbencilftalato (BBF)	0.95	16.70	6.64	0.95	0.50
	Di-2-etilhexilftalato (DEHF)	15.80	70.40	52.23	15.80	0.50
	Estrona (E1)	0.17	0.26	0.23	0.16	0.005
	17β estradiol (E2)	0.06	0.06	0.06	0.06	0.005
	17α etinilestradiol (EE2)	0.06	0.06	0.06	0.06	0.05
	Ácidos	Ácido clofibrico	<LD	0.18	0.09	0.00
2,4-D		<LD	<LD	<LD	N/D	0.50
Ketoprofeno		<LD	0.17	0.08	0.00	0.25
Gemfibrozil		<LD	0.06	0.03	0.00	0.50
Ibuprofeno		<LD	1.50	0.46	0.00	0.25
Ácido salicílico		0.29	11.40	6.19	0.29	0.25
Naproxeno		<LD	0.99	0.51	0.00	0.25
Diclofenaco		<LD	0.40	0.10	0.00	1.00
Carbamazepina	<LD	7.70	5.10	0.00	0.05	

LD = Límite de Detección.

Tabla 4. Límites permisibles de la calidad del agua para uso y consumo humano [NOM-127-SSA1-1994; WHO, 2006; US EPA, 2007; Jiménez *et al.*, 2013].

Parámetros	NOM-127-SSA1-1994	WHO, 2006	US EPA, 2007
pH	6.5-8.5	6.5-8.5	6.5-8.5
Turbiedad (NTU)	5	< 5	0.3
SDT (mg/L)	1000	600-1000	500
Nitratos (mg/L)	10	N/R	N/R
Dureza total (mg CaCO ₃ /L)	500	100-200	N/R
Sulfatos (mg/L)	400	N/R	N/R
Cloruros como Cl ⁻ (mg/L)	250	N/R	N/R

N/R = No Regulado

Tabla 5. Datos históricos de la calidad de la corriente de rechazo [Adaptado de: Jiménez *et al.*, 2013; Chávez, 2015].

Parámetro	Valor Mínimo	Valor Máximo	Valor Promedio	Desviación estándar	LD	
Fisicoquímicos						
pH	7.4	7.8	7.6	0.2	N/D	
Temperatura (°C)	20.6	21.3	21	0.5	N/D	
SDT (mg/L)	1558	5187	2610	1480	N/D	
DQO (mg/L)	57	228	127	78	N/D	
COT (mg/L)	157	304	231	61	N/D	
Nitratos (mg/L)	N/D	N/D	11.3	0.0	N/D	
Dureza total (mg CaCO ₃ /L)	50.4	1088	575	519	N/D	
Conductividad (µS/cm)	1741	4765	3499	1409	N/D	
Sulfatos (mg/L)	N/D	N/D	710	0.0	N/D	
Cloruros (mg/L)	N/D	N/D	500	0.0	N/D	
Contaminantes emergentes (ng/L)						
Disruptores endocrinos potenciales	Nonilfenoles (NF)	N/D	N/D	64.00	29.00	1.00
	Triclosán	N/D	N/D	0.38	0.26	0.10
	Bisfenol-A (BPA)	N/D	N/D	20.70	24.00	0.50
	Butilbencilftalato (BBF)	N/D	N/D	150.00	51.00	0.50
	Di-2-etilhexilftalato (DEHF)	N/D	N/D	<LD	N/D	0.50
	Estrona (E1)	N/D	N/D	<LD	N/D	0.005
	17β estradiol (E2)	N/D	N/D	<LD	N/D	0.005
	17α etinilestradiol (EE2)	N/D	N/D	<LD	N/D	0.05
Ácidos	Ácido clofibrico	N/D	N/D	N/D	N/D	0.50
	2,4-D	N/D	N/D	N/D	N/D	0.50
	Ketoprofeno	N/D	N/D	N/D	N/D	0.25
	Gemfibrozil	N/D	N/D	<LD	N/D	0.50
	Ibuprofeno	N/D	N/D	<LD	N/D	0.25
	Ácido salicílico	N/D	N/D	205.00	N/D	0.25
	Naproxeno	N/D	N/D	<LD	N/D	0.25
	Diclofenaco	N/D	N/D	<LD	N/D	1.00
Carbamazepina	N/D	N/D	<LD	N/D	0.05	

N/D = No Disponible.

3.2. Procesos de Oxidación Avanzada (POA)

Debido a las bajas concentraciones en las que se encuentran los CE en el agua y a su persistencia en el ambiente [Metcalf y Eddy, 2003], su eliminación por métodos convencionales tales como lodos activados, adsorción con carbón activado, sistemas de coagulación-floculación y procesos de oxidación química con ozono y cloro ha resultado poco efectiva [Acero *et al.*, 2010; Homem y Santos, 2011]. Otras tecnologías como la de membranas llegan a tener un mejor desempeño y se han planteado como una alternativa para eliminar este tipo de compuestos [Kimura *et al.*, 2003]. Sin embargo, su principal desventaja es la corriente de rechazo que representa un 40-50% del total y que debe ser tratada antes de su descarga [Metcalf y Eddy, 2003; Van der Bruggen, 2008; Bonton *et al.*, 2011].

La necesidad de procesos de tratamiento más eficientes que los convencionales ha llevado a proponer POA para eliminar de manera efectiva constituyentes orgánicos complejos [Metcalf y Eddy, 2003]. Los POA se basan en una oxidación química en condiciones de presión y temperatura cercanas a las condiciones ambientales [Glaze *et al.*, 1987] que implica la generación *in situ* de radicales hidroxilo (OH^{\bullet}) los cuales son altamente reactivos y poco selectivos para degradar mezclas complejas de contaminantes en comparación con los oxidantes convencionales (**Tabla 6**) [Andreozzi *et al.*, 1999; Homem y Santos, 2011; Metcalf y Eddy, 2003]. Dichos procesos conducen a la degradación total de la sustancia contaminante o en su defecto a una modificación en su estructura química que le permita ser más biodegradable.

Como se observa en la **Tabla 6** después del flúor el radical OH^{\bullet} es uno de los oxidantes más fuertes. Los OH^{\bullet} reaccionan con los constituyentes disueltos en el agua iniciando una serie de reacciones de oxidación que pueden atacar moléculas orgánicas por adición radical, sustracción de hidrógeno, transferencia de electrones y combinación radical [Metcalf y Eddy, 2003]. La oxidación de los compuestos puede ser caracterizada por el nivel de degradación de los productos de oxidación final como lo describió Rice en 1996:

1. Degradación primaria. Una modificación en la estructura química del contaminante que le permite ser más biodegradable.
2. Degradación aceptable (desactivación). Un cambio estructural en la composición original a medida que la toxicidad se reduce.
3. Degradación total (mineralización). Conversión de carbón orgánico a inorgánico (CO_2).

4. Degradación inaceptable (activación). Un cambio estructural en la composición original que resulta en un incremento de la toxicidad.

Tabla 6. Comparación del potencial de oxidación de algunos agentes oxidantes [Metcalf y Eddy, 2003].

Agente Oxidante	3E_o (V)	E_o relativo al cloro
Flúor	3.06	2.25
Radical hidroxilo	2.80	2.05
Oxígeno atómico	2.42	1.78
Ozono	2.08	1.52
Peróxido de Hidrógeno	1.78	1.30
Hipoclorito	1.49	1.10
Cloro	1.36	1.00
Dióxido de cloro	1.27	0.93
Oxígeno molecular	1.23	0.90

Los POA se diferencian entre sí por la forma en la que generan los OH \cdot . La **Figura 2** muestra la clasificación de los POA en dos grandes bloques: los procesos homogéneos y los procesos heterogéneos, distinguiéndose a su vez entre los que operan con un aporte externo de energía y los que no lo emplean. En general se trata de procesos que utilizan reactivos costosos como el peróxido o el ozono, por lo cual su aplicación se restringe al tratamiento de efluentes con valores de DQO inferiores a 5 g/L. Para mayores concentraciones de DQO el consumo elevado de agentes oxidantes y la mejora en el balance energético del proceso hacen preferibles las técnicas de oxidación directa tales como la oxidación húmeda. En esta investigación se empleó el proceso de FCH debido a su capacidad de transformar compuestos orgánicos recalcitrantes en CO $_2$ y subproductos de menor peso molecular que muy frecuentemente resultan inocuos [Andreozzi *et al.*, 1999; Joseph *et al.*, 2009; Zhang y Yang, 2012].

${}^3 E_o$ = potencial de oxidación.

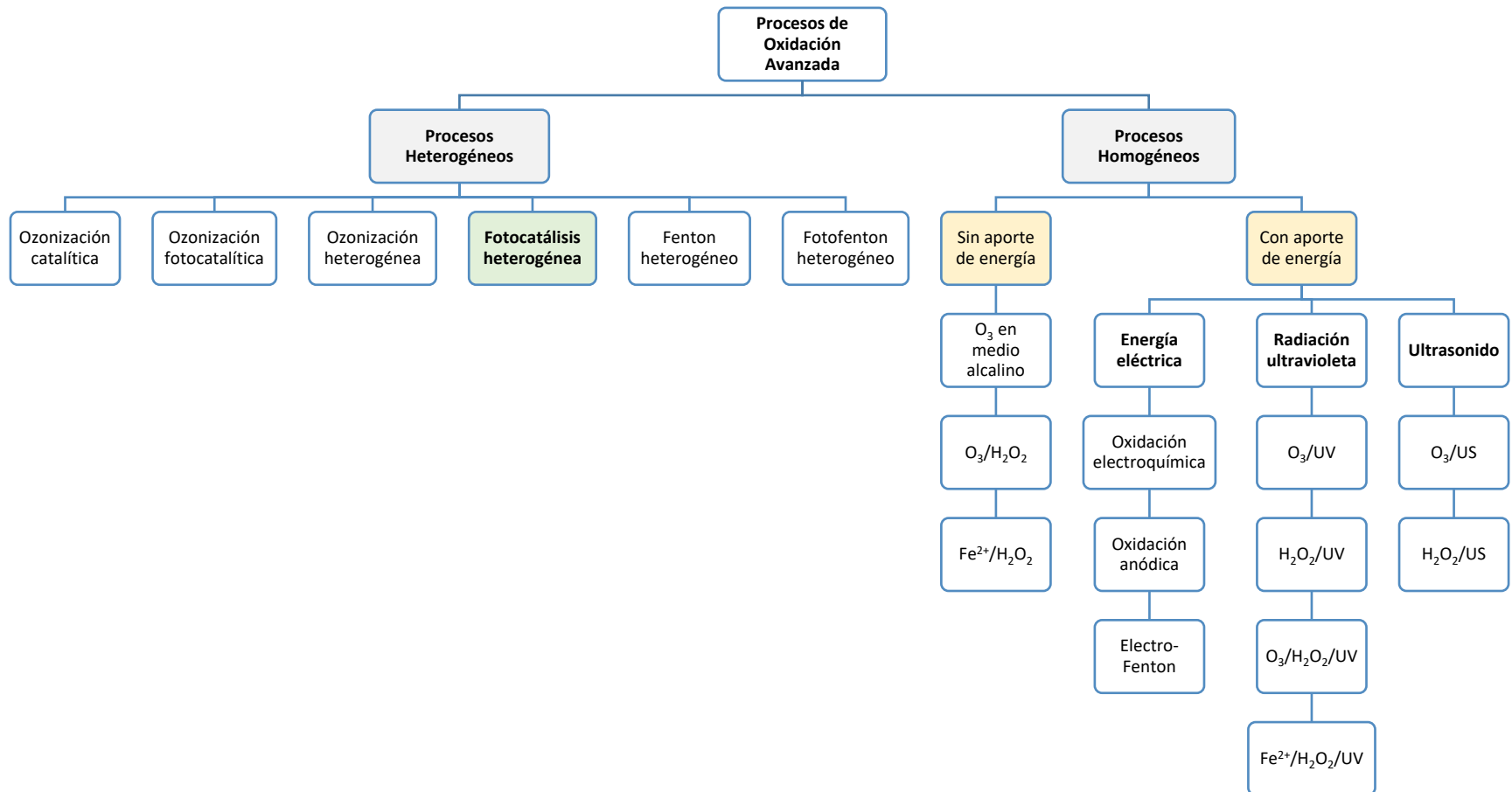


Figura 2. Clasificación de los procesos de oxidación avanzada [Rodríguez *et al.*, 2010].

Las principales ventajas y desventajas que brindan los POA se indican en la **Tabla 7**.

Tabla 7. Ventajas y desventajas de los procesos de oxidación avanzada. [Adaptado de: Metcalf y Eddy, 2003; Salgado Tránsito, 2007; Klammerth *et al.*, 2009].

Ventajas	Desventajas
Se generan radicales OH [*] que son altamente oxidantes y poco selectivos para degradar materia orgánica.	Se requieren pruebas piloto para evaluar su factibilidad técnica.
Transforman químicamente al contaminante y no solo lo cambian de fase como ocurre en los tratamientos con carbón activado.	Tienen costos operacionales altos debido al uso de algunos reactivos como el peróxido y el ozono.
Son eficientes para degradar contaminantes en bajas concentraciones.	Altas concentraciones de carbonatos, bicarbonatos y otras especies pueden reaccionar con los OH [*] reduciendo la efectividad del proceso.
Son eficientes para eliminar contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento; principalmente el biológico.	El material suspendido, pH, tipo y naturaleza del COT, así como otros constituyentes del agua pueden afectar la eficiencia de los procesos de tratamiento.
No generan lodos que a su vez requieren de un proceso de tratamiento.	La vida media de los OH [*] es corta (del orden de microsegundos).
Generalmente se consigue la mineralización total.	En algunos POA el tiempo de reacción puede ser largo para lograr conversiones aceptables.
Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por tratamientos como la desinfección.	No son económicamente viables para efluentes con DQO superior a 5 g/L.
Eliminan la toxicidad causada por desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.	Muchos de los POA son tecnologías con bajo estado de desarrollo.
Generalmente se mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.	

3.3. Fotocatálisis heterogénea (FCH)

Los POA heterogéneos se dividen en procesos no fotoquímicos y fotoquímicos, a estos últimos pertenece la fotocatálisis heterogénea la cual se considera una tecnología de punta que utiliza una superficie fotosensible, una fuente de energía fotónica y un adecuado agente oxidante para generar radicales OH^{\bullet} los cuales son altamente reactivos y poco selectivos para degradar compuestos orgánicos [Homem y Santos, 2011].

Los estudios científicos sobre FCH para la degradación de contaminantes en agua y aire comenzaron en los años 80s con Frank y Bard (1997a,b) [Ochiai y Fujishima, 2012]. La FCH es capaz de promover pares electrón-hueco que llevan a la oxidación de compuestos adsorbidos en la superficie del fotocatalizador [Domènech *et al.*, 2001]. Entre sus ventajas destacan el uso de radiación solar como fuente de activación de un material semiconductor que actúa como fotocatalizador, el cual es capaz de absorber fotones para producir OH^{\bullet} [Andreozzi *et al.*, 1999; Homem y Santos, 2011]. Además, la FCH no requiere reactivos químicos como el ozono o el cloro los cuales incrementarían los costos de operación. Una de sus desventajas es que la FCH es sensible a variaciones de la calidad del influente (material suspendido y disuelto, pH, tipo y naturaleza del COT y otros constituyentes del agua). Otros factores tales como la concentración del fotocatalizador, la longitud de onda y la intensidad de la luz, la temperatura de operación y el oxígeno disuelto también afectan el desempeño de la FCH. Además, aunado a que pueden generarse reacciones de oxidación parcial, los OH^{\bullet} pueden reaccionar entre sí y con otras especies presentes como los iones carbonato y bicarbonato, entre otros iones, y reducir la eficiencia del proceso al provocar reacciones paralelas consumidoras de radicales. Debido a lo anterior, se recomienda realizar pruebas a escala laboratorio para evaluar la factibilidad del proceso fotocatalítico [Venegas, 2013].

En esta investigación se eligió FCH para degradar CE por las ventajas que ofrece respecto a los POA que incluyen la adición de reactivos químicos costosos. Además, la FCH puede ser un proceso sustentable si se emplea radiación solar como fuente de energía para activar al fotocatalizador.

3.4. Semiconductores

3.4.1. Titanio (Ti)

El Ti ha sido utilizado comercialmente por más de 50 años. En su forma pura el Ti es fuerte como el acero, pero es 45% más ligero, y comparado con el aluminio es

dos veces más fuerte y 60% más pesado. Por lo tanto, el Ti es un material ligero que posee buena resistencia mecánica y excelente resistencia a la corrosión, además tiene la distinción de ser el único elemento que se quema en una atmósfera de nitrógeno y es el noveno más abundante en la naturaleza al constituir alrededor de 0.63% de la corteza terrestre. Es encontrado principalmente en Australia, Estados Unidos, Canadá, Sudafrica, Sierra Leona, Ucrania, Rusia, Noruega y Malasia. Cerca del 94% de la demanda mundial de Ti se encuentra en forma de TiO_2 y solamente el 6% es requerido como metal puro y aleaciones metálicas [Titanium information, 2011].

3.4.2. Dióxido de titanio (TiO_2)

Un semiconductor se caracteriza por sus bandas de valencia y conducción y el área entre ellas es la banda prohibida o band gap (**Figura 3**) [Homem y Santos, 2011]. El TiO_2 es un material semiconductor que por sus excelentes propiedades fisicoquímicas es usado, entre otras aplicaciones, para la fabricación de celdas solares, pinturas, cosméticos, tintas de impresión, productos alimenticios, cerámicos, tejidos y textiles, revestimientos de suelos y como fotocatalizador para la purificación de agua y aire [Mardare y Rusu, 2000, Titanium information, 2011].

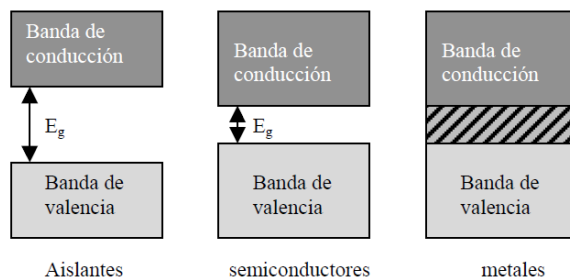


Figura 3. Amplitud de la banda prohibida de materiales aislantes, semiconductores y metales [Villegas, 2014].

Los fotocatalizadores pueden acelerar los procesos fisicoquímicos y bioquímicos permitiendo mayores eficiencias o retardando dichos procesos. Entre los distintos fotocatalizadores más utilizados destacan el TiO_2 , ZnO , CdS , $SrTiO_3$, WO_3 , ZnS , óxidos de hierro, entre otros. Estos óxidos de metales semiconductores son relativamente abundantes en la naturaleza y llegan a activarse químicamente con energía luminosa (artificial o solar). No obstante, el material que ha presentado una mayor actividad fotocatalítica es el TiO_2 en sus fases cristalinas rutilo y anatasa.

Los estudios de fotocatalisis con TiO_2 han resultado exitosos en la desintoxicación de agua y aire, ya que bajo la influencia de la luz UV el TiO_2 puede degradar petróleo crudo, contaminantes emergentes y organismos vivos como virus y bacterias. El TiO_2 presenta otras propiedades que lo hacen muy atractivo para su

empleo en fotocatalisis, tales como, bajo costo, baja toxicidad, excelente estabilidad a la corrosión y buena estabilidad química [Hamadadian *et al.*, 2009].

Por otro lado, muchos estudios están enfocados a utilizar la energía solar como fuente de activación del TiO_2 . Sin embargo, solamente la fracción UV del espectro solar, que representa del 3-4% puede ser absorbida, la cual no es suficiente para superar la barrera energética debido a la amplitud de su banda prohibida (3-3.2 eV) que corresponde a la región del espectro electromagnético del ultravioleta cercano (UV-A) [Hamadadian *et al.*, 2009]. Por tal razón, muchas investigaciones se basan en la modificación de la banda prohibida del TiO_2 a través del dopaje mediante el uso de metales alcalinos o de transición que permiten el movimiento de las bandas de conducción y de valencia, generando a su vez el movimiento electrónico mediante la activación del fotocatalizador en la región visible.

3.5. Factores que influyen en el desempeño de la FCH

La velocidad de oxidación de contaminantes y la eficiencia de un proceso fotocatalítico dependen de un gran número de parámetros operacionales que gobiernan las cinéticas de fotomineralización. En esta sección se discutirá el significado de cada parámetro.

3.5.1. Parámetros operacionales que influyen en los sistemas fotocatalíticos

3.5.1.1. *Diseño del reactor*

Los fotoreactores se pueden dividir principalmente en dos grupos: (1) fotoreactores de lecho fijo y (2) fotoreactores por lotes de lecho fluidizado. Ambas configuraciones tienen ventajas y desventajas. En los fotoreactores de lecho fijo el material fotoactivo puede estar inmovilizado sobre un soporte de vidrio, cuarzo, piedra pomex, acero inoxidable, titanio, zeolitas, arcillas de alúmina, etc. [Homem y Santos, 2011; Mozia, 2010]. En este tipo de fotoreactores podría presentarse una reducción de la superficie fotocatalíticamente activa que usualmente resulta en la pérdida de actividad fotocatalítica. Estos reactores generalmente se caracterizan por tener poca área superficial además de ineficiencias introducidas por el medio de reacción respecto a la absorción y bloqueo de la luz UV. Por otra parte, cuando se utilizan fotoreactores de lecho fluidizado la eficiencia de degradación fotocatalítica es generalmente mucho más grande que en el caso de los reactores de lecho fijo; sin embargo, el fotocatalizador tiene que ser recuperado después del tratamiento lo que implica un costo de operación adicional [Mozia, 2010]. Los diseños de los fotoreactores cubren un gran espectro de configuraciones [Alfano *et al.*, 2000; Gogate y Pandit, 2004; Gaya

y Abdullah, 2008]. En general, la construcción del fotoreactor debería ser tal que la superficie completa del fotocatalizador sea irradiada uniformemente a la intensidad de la luz incidente [Moza, 2010].

3.5.1.2. Efecto de la longitud de onda de la luz

Los efectos fotoquímicos de las fuentes de irradiación con diferentes rangos de emisión de longitud de onda tienen una profunda consecuencia sobre la velocidad de reacción fotocatalítica dependiendo de los tipos de fotocatalizadores utilizados, de su fase cristalina, de la composición de las fases (anatasa-rutilo) y de cualquier modificación estructural del fotocatalizador. Para el caso del fotocatalizador de TiO₂ comercial Degussa P-25, que tiene una relación cristalina de anatasa:rutilo 70/80:20/30, una longitud de onda <380 nm es suficiente para su activación. Por su parte, la fase rutilo tiene una banda prohibida más pequeña (3.02 eV) en comparación con la fase anatasa que tiene una energía de banda de 3.2 eV. Esto indica que la fase rutilo puede activarse con una longitud de onda superior a 400 nm dependiendo del límite de banda prohibida para el tipo de rutilo utilizado [Chong *et al.*, 2010].

La radiación UV puede clasificarse como UV-A, UV-B y UV-C, de acuerdo a su longitud de onda de emisión. El rango UV-A comprende una longitud de onda de 315 a 400 nm (3.10-3.94 eV), mientras que el rango UV-B comprende de 280 a 315 nm (3.94-4.43 eV) y el rango UV-C (germicida) comprende de 100 a 280 nm (4.43-12.4 eV). La radiación UV natural consiste solamente de los espectros UV-A y UV-B, mientras que el UV-C es absorbido por la atmósfera y no llega a la superficie terrestre. Por lo tanto, solamente los fotorreacciones accionados con lámparas pueden utilizar artificialmente la radiación UV-C para activar al fotocatalizador. En la mayoría de los estudios el espectro UV-A proporciona fotones suficientes para activar al fotocatalizador lo que hace a la FCH un proceso sustentable [Chong *et al.*, 2010; Ahmed, *et al.*, 2011].

3.5.1.3. Efecto de la intensidad de la luz

La naturaleza fotónica de la reacción fotocatalítica ha determinado la dependencia de la velocidad de reacción sobre la fuente de luz utilizada. La intensidad de la luz es uno de los pocos parámetros que afecta el grado de reacción de los contaminantes orgánicos. Fujishima *et al.* (2000) indicaron que la iniciación de la velocidad de reacción con TiO₂ no depende en gran medida de la intensidad de la luz, ya que pocos fotones de energía (del orden de 1 mW/cm) pueden inducir la reacción de manera suficiente. Posteriormente para alcanzar una elevada velocidad de reacción se requiere una intensidad de luz relativamente alta, para proveer de suficiente energía

al fotocatalizador. Sin embargo, cuando se usan partículas de TiO_2 de tamaño nominal; sin modificaciones, la reacción superficial está restringida a fotones con longitudes de onda más cortas que 400 nm. Posteriormente, se descubrió que la dependencia de la velocidad de reacción con la intensidad radiante se comporta indistintamente bajo diferentes condiciones de iluminación. Así, a altas intensidades de radiación, la dependencia de la velocidad de reacción con el flujo radiante se anula [Chong *et al.*, 2010; Ahmed, *et al.*, 2011].

3.5.1.4. Efecto de la temperatura

Se han realizado muchos estudios acerca de la influencia de la temperatura sobre la reacción fotocatalítica con TiO_2 [Muradov *et al.*, 1996; Fu *et al.*, 1996; Chen y Ray, 1998; Rincón y Pulgarin, 2003; Evgenidou *et al.*, 2005]. La mayoría de estos estudios indicaron que un aumento en la temperatura de reacción ($> 80\text{ }^\circ\text{C}$) promueve la recombinación de los pares electrón-hueco y por lo tanto desfavorece la adsorción de compuestos orgánicos sobre la superficie del fotocatalizador reduciendo la actividad del TiO_2 . Así, se determinó que la temperatura óptima para la reacción de fotomineralización está en el intervalo de $20\text{-}80\text{ }^\circ\text{C}$ [Lair *et al.*, 2008; Chong *et al.*, 2010].

3.5.1.5. Efecto de los receptores de electrones (oxidantes)

La recombinación de pares electrón-hueco es uno de los principales inconvenientes en la aplicación de la FCH con TiO_2 , ya que esto provoca el desperdicio de energía. En ausencia de adecuados receptores o donadores de electrones, la etapa de recombinación es predominante y, por lo tanto, limita el rendimiento cuántico. Por lo tanto, la presencia de receptores y donadores de electrones es crucial para evitar la recombinación de pares electrón-hueco y garantizar una fotocatalisis eficiente. Generalmente el O_2 es usado como un receptor de electrones en las reacciones fotocatalíticas. Aunado a lo anterior, se ha demostrado que la adición de receptores externos mejora la degradación fotocatalítica de los contaminantes orgánicos mediante (1) la eliminación de la recombinación de pares electrón-hueco aceptando el electrón de la banda de conducción; (2) incrementando la concentración de radicales OH^\bullet y la velocidad de oxidación de los compuestos intermedios; y (3) generando más radicales y otras especies oxidantes para acelerar la eficiencia de degradación de los compuestos intermedios. Muchos investigadores han estudiado el efecto de la adición de receptores de electrones como el O_2 , el H_2O_2 , el KBrO_3 y el $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ sobre la degradación fotocatalítica de colorantes y de varios insecticidas y herbicidas, tanto para mejorar la formación de radicales OH^\bullet como para inhibir la recombinación de pares electrón-hueco [Sohn *et al.*, 2008; Ahmed *et al.*, 2011].

3.5.1.6. *Efecto del oxígeno disuelto (OD)*

El OD actúa como secuestrador de los electrones fotogenerados para formar iones superóxido ($O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$) y así promover la separación de cargas. Esto permite que los huecos fotogenerados y los OH^\bullet aceleren las velocidades de reacción [Sohn *et al.*, 2008]. Una concentración suficiente de OD es indispensable para asegurar la captación de los electrones excitados en la banda de conducción (reacción de reducción) y evitar la recombinación de pares electrón-hueco. La cantidad de OD en un fotoreactor dependerá de algunas consideraciones técnicas. Cabe señalar que el O_2 no afecta la adsorción en la superficie del fotocatalizador, ya que la reacción de reducción tiene lugar en una posición diferente a la posición donde ocurre la oxidación. Por otra parte, el OD puede influir en la estabilización de radicales intermedios, en la mineralización y en las reacciones fotocatalíticas directas. Además, se sugiere la adición de OD para inducir el mecanismo de ruptura de los anillos de los contaminantes aromáticos. Adicionalmente, el OD suele utilizarse como mecanismo de agitación del reactor fotocatalítico.

Es importante tomar en cuenta que la solubilidad del O_2 disminuye con el aumento en la temperatura de reacción. En un fotoreactor cerrado, la presión parcial del O_2 aplicada durante la reacción también es importante, ya que una presión parcial de O_2 significativamente alta resultará en una velocidad de fotomineralización de contaminantes mayor que su transformación estructural [Chen y Ray, 1998; Wang y Hong, 2000]. En este sentido, los resultados de Wang y Hong (2000) indicaron que a baja presión de oxígeno (0.5 kPa) el 75% de los compuestos originales fueron transformados, pero sólo el 1% de ellos fueron mineralizados a CO_2 después de 5 h de irradiación.

Por el contrario, el efecto perjudicial del OD en la reacción fotocatalítica fue reportado por Shirayama *et al.* (2001). Estos autores observaron una elevada velocidad de fotodegradación de hidrocarburos clorados en ausencia de OD. Esto podría ser explicado debido a que, en este caso, las moléculas de OD actuaron como un filtro interno y causaron una fuerte atenuación en la intensidad de la luz UV, principalmente en la región germicida UV-C. Hasta el momento no se han encontrado reportes para determinar el impacto del OD usando fuentes de luz UV-A o UV-B [Chong *et al.*, 2010; Ahmed *et al.*, 2011].

3.5.1.7. Efecto del pH

En los procesos fotocatalíticos, el pH es uno de los parámetros de operación más importantes que influyen en la velocidad de generación de los OH[•], en la carga eléctrica del fotocatalizador, en el tamaño de los agregados del fotocatalizador (cuando está en suspensión) y en las posiciones de las bandas de conducción y de valencia. La eficiencia de degradación del sistema UV-TiO₂-oxidante es ligeramente mayor en un medio ácido que en un medio básico [Ahmed *et al.*, 2011].

Durante la reacción fotocatalítica, el pH del agua se ve afectado por la formación de productos que presentan diferentes grupos funcionales. Generalmente, el pH disminuye por la formación de productos intermedios ácidos [Andreozzi *et al.*, 1999; Chong *et al.*, 2010]. Debido a la naturaleza del fotocatalizador, se sabe que cualquier variación en el pH de operación afecta al punto isoeléctrico o carga superficial del fotocatalizador. Muchos estudios han utilizado el punto de carga cero (PZC, por sus siglas en inglés *point of zero charge*) del TiO₂ para estudiar el impacto del pH sobre el comportamiento de la oxidación fotocatalítica [Chin *et al.*, 2006; Toor *et al.*, 2006; Ochuma *et al.*, 2007; Chong *et al.*, 2009a,b]. El PZC es una condición donde la carga superficial del TiO₂ es cero o neutra y se encuentra en el rango de pH de 4.5-7, dependiendo del fotocatalizador utilizado. En el PZC la interacción entre el fotocatalizador y los contaminantes es mínima debido a la ausencia de algunas fuerzas electrostáticas. Cuando el pH < PZC, la superficie del fotocatalizador se carga positivamente y ejerce gradualmente una fuerza de atracción electrostática hacia los compuestos cargados negativamente. Tales atracciones polares entre el TiO₂ y los compuestos orgánicos aniónicos pueden intensificar la adsorción sobre la superficie del TiO₂ para subsecuentes reacciones fotocatalíticas. Esto es significativo cuando los compuestos orgánicos aniónicos se presentan en una concentración baja. Cuando el pH > PZC, la superficie del fotocatalizador se carga negativamente y rechaza a los compuestos aniónicos del agua. Al pH = PZC, la carga neutra del fotocatalizador es incapaz de producir el rechazo interactivo para la separación sólido-líquido. De esta manera, se induce a la agregación de las partículas del fotocatalizador (cuando éste se encuentra en suspensión) dando lugar a su sedimentación [Chong *et al.*, 2010; Ahmed, *et al.*, 2011]. Es por eso que, el inadecuado control del pH del agua promueve la repulsión electrostática.

En general, se sugiere ajustar el pH del agua al valor que permita alcanzar la máxima eficiencia de degradación de contaminantes. Para la mayoría de los contaminantes comunes esos valores oscilan entre 3 y 5 unidades de pH [Andreozzi *et al.*, 1999].

3.5.1.8. *Efecto del fotocatalizador*

a) *Tipo y composición de fotocatalizador*

La actividad fotocatalítica del TiO_2 depende de sus propiedades superficiales y estructurales tales como, la composición cristalina, el área superficial, la distribución del tamaño de partícula, la porosidad, la banda prohibida y la densidad de grupos hidroxilo sobre la superficie del semiconductor. Cuando el fotocatalizador se encuentra en suspensión el tamaño de partícula es de gran importancia porque está directamente relacionado a la eficiencia a través del área superficial específica. Un gran número de fotocatalizadores comerciales han sido probados en la degradación de varios compuestos orgánicos. Es probable que las diferencias en la actividad de estos fotocatalizadores comerciales estén relacionadas con diferencias en el área superficial, impurezas o densidad de grupos hidroxilo sobre la superficie del fotocatalizador, ya que estos factores podrían afectar la adsorción de un compuesto intermedio y el tiempo de vida y velocidad de recombinación de pares electrón-hueco [Ahmed, *et al.*, 2011].

b) *Dopaje metálico y no metálico*

La luz solar que el TiO_2 puede utilizar para su activación catalítica se limita a la fracción UV de todo el espectro solar. Hasta el momento han surgido muchas propuestas para mejorar la actividad del TiO_2 en la región visible. La modificación de la superficie del fotocatalizador de TiO_2 es una opción que permite al semiconductor ser sensible a la luz solar. El dopaje con metales y el codopaje con no metales pueden mejorar la captura de los electrones fotoexcitados provenientes de la banda de conducción, minimizando de este modo la recombinación de los pares electrón-hueco. Un dopaje exitoso podría resultar en una mayor eficiencia del proceso fotocatalítico. Por lo tanto, cada vez más la modificación de la superficie del TiO_2 con dopantes metálicos y no metálicos está siendo considerada para maximizar su eficiencia fotocatalítica.

Es deseable que la deposición de metales sobre el TiO_2 pueda modificar sus propiedades fotoconductoras aumentando la eficiencia de separación entre electrones y huecos y también actuando como trampa para los electrones, inhibiendo las recombinaciones de electrones y huecos que reducen la eficiencia del fotocatalizador [Sanchez y Lopez, 1995]. El aumento de la eficiencia de separación de cargas (electrones y huecos) debería mejorar la producción de OH^\bullet y radicales superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) [Kato *et al.*, 2005]. En este sentido, se han reportado tanto resultados positivos como negativos. Dopantes metálicos como el Sn [Fresno *et al.*, 2005] Ag y Pd [Liqiang *et al.*, 2006], Re [Zhang *et al.*, 2009], Bi^{3+} [Rengaraj *et al.*, 2005], Pt^{+6} [Katsumata *et*

al., 2009], V^{5+} , Mo^{6+} y Th^{4+} [Devi y Murthy, 2008; Devi *et al.*, 2009a,b] mejoraron sustancialmente la fotoactividad del TiO_2 . Sin embargo, tanto la fotoactividad del TiO_2 dopado con metales como la eficiencia del proceso fotocatalítico, dependen en gran medida de la naturaleza y concentración del ion dopante, del método de preparación del fotocatalizador, de la naturaleza de los contaminantes orgánicos a tratar y de las condiciones de operación del fotorreactor.

El dopaje metálico puede resultar en la inestabilidad térmica del TiO_2 , captura de electrones por centros metálicos y recombinación de pares electrón-hueco que pueden afectar la actividad del fotocatalizador, además de requerir costosas instalaciones para el dopaje. En este sentido, investigaciones recientes indicaron que la reducción óptima de la banda prohibida del TiO_2 puede alcanzarse empleando elementos no metálicos tales como el N, F, S y C. En general el TiO_2 dopado con no metales ha mostrado una absorción más fuerte en la región visible debido a dicho estrechamiento óptimo de la banda prohibida, y esto ha producido una mejor degradación de contaminantes orgánicos bajo irradiación solar [Ahmed, *et al.*, 2011].

c) Carga del fotocatalizador

Muchos estudios han reportado el efecto de la carga del fotocatalizador de TiO_2 sobre la eficiencia del proceso fotocatalítico. Estos estudios indicaron que la velocidad de degradación fotocatalítica inicialmente aumenta con la carga del fotocatalizador y después decrece debido a efectos de dispersión de la luz [Herrmann, 1999; Chin *et al.*, 2006; Ochuma *et al.*, 2007; Gaya y Abdullah, 2008; Chong *et al.*, 2009b; Ahmed, *et al.*, 2011]. Por lo tanto, la concentración de TiO_2 es hasta cierto punto directamente proporcional a la velocidad de reacción fotocatalítica [Gaya y Abdullah, 2008].

Cuando se utiliza un fotocatalizador en suspensión la tendencia a la aglomeración de las partículas de TiO_2 aumenta, dando como resultado una reducción del área superficial del fotocatalizador para la absorción de fotones y, por lo tanto, una disminución de la velocidad de degradación fotocatalítica. Aunque el número de sitios catalíticos aumenta con la carga del fotocatalizador, se alcanza un punto en el que la penetración de la luz se ve comprometida debido a la concentración excesiva y/o saturación de partículas de TiO_2 que conducen a un estado de turbidez alto y, por lo tanto, a una reducción en la eficiencia fotocatalítica debida a la obstrucción de la luz UV. La compensación entre la carga de fotocatalizador y la penetración de la luz da como resultado una carga óptima, la cual es variable y depende principalmente de la geometría y dimensiones del fotorreactor. Por lo tanto, un aumento adicional a la carga óptima del fotocatalizador dará lugar a una distribución de la intensidad de la luz no uniforme, de manera que la velocidad de reacción disminuirá [Ahmed, *et al.*, 2011]. Por

esta razón, cualquier fotoreactor debe ser operado por debajo del nivel de saturación de fotocatalizador [Chong *et al.*, 2010].

d) Técnica de síntesis y temperatura de templado del fotocatalizador

Se han empleado diversas técnicas para preparar polvo de TiO₂ nanocrystalino con propósitos fotocatalíticos, éstas incluyen los procesos solvo-térmico, micelar inverso, los métodos de sol-gel, hidrotérmico y métodos electroquímicos. De estas técnicas, el método de sol-gel es considerado una alternativa prometedora debido a su baja temperatura de sinterización, versatilidad de procesamiento y homogeneidad a nivel molecular [Ahmed, *et al.*, 2011]. Sin embargo, este método utiliza un gran número de precursores costosos.

La estructura y el tamaño de los cristales de TiO₂ dependen significativamente de la temperatura de templado. El tratamiento térmico de los fotocatalizadores de TiO₂ a muy altas temperaturas generalmente promueven la transformación de la fase anatasa termodinámicamente metaestable a la fase rutilo más estable y densa. Durante el tratamiento térmico, a medida que ocurre la deshidratación, los cristales crecen a dimensiones mayores que las de las partículas originales [Ahmed, *et al.*, 2011].

Song *et al.* (2009) investigaron el efecto de las películas de TiO₂ con diferentes nanoestructuras: nanobarras (NB), película de sol-gel (SG), nanotubos (NT) y agregados de nanopartículas (AP) sobre la degradación fotocatalítica de la rodamina B (RB), azul de metileno (AM) y naranja de metilo (NM). En el caso de la degradación de la RB, el orden de eficiencia fue el siguiente: NB > AP > SG > NT, mientras que el orden observado sobre la degradación de AM fue: NB > SG > AP > NT. Sin embargo, para la degradación de NM se observó que: NT > AP > SG > NB. Estos resultados se debieron a que las velocidades de reacción fueron diferentes debido probablemente a las diferentes estructuras químicas de las moléculas en cuestión. Además, la concentración inicial de los colorantes también fue diferente. Así, para la RB y el AM se estableció una concentración inicial de 0.005 mmol/L y para el NM fue de 0.0025 mmol/L debido a la intensa coloración del NM en agua.

e) Modo de aplicación del fotocatalizador: sistema suspendido Vs sistema inmovilizado

Se ha demostrado que la eficiencia fotocatalítica del TiO₂ en suspensión es superior en comparación con la del TiO₂ inmovilizado sobre un sustrato, lo cual puede ser atribuido al aumento del transporte másico cuando el fotocatalizador se encuentra

en suspensión. Sin embargo, el costo de recuperación del fotocatalizador hace que el sistema en suspensión sea poco práctico. Por su parte, el fotocatalizador inmovilizado es más fácil de manejar, pero probablemente más costoso debido a su ensuciamiento y desactivación. La desactivación puede generarse debido a la reacción de productos intermedios que causan la pérdida de sitios catalíticos o al ensuciamiento que cambia la superficie del fotocatalizador bloqueando los poros. Por lo tanto, la adsorción competitiva de los OH^- por los mismos sitios disminuye, reduciendo así la formación de OH^\bullet . Los resultados experimentales de Dutta y Ray (2004) indicaron que los productos intermedios fuertemente adsorbidos sobre el fotocatalizador ocupan los sitios catalíticos y conducen a la pérdida de actividad fotocatalítica.

Debido a que el TiO_2 inmovilizado elimina los efectos de agregación de partículas y obstrucción de la luz causados cuando se utiliza el TiO_2 en suspensión, se tiene un gran interés en el desarrollo de fotocatalizadores soportados sobre diversos materiales, por ejemplo, perlas de vidrio y alúmina, zeolitas, sílica gel, metales, cerámicos, polímeros, carbón activado, etc. [Ahmed, *et al.*, 2011; Homem y Santos, 2011].

3.5.1.9. Efecto del tipo y concentración de contaminantes orgánicos

Investigaciones previas han reportado la dependencia de la velocidad de degradación de los contaminantes orgánicos con su concentración [Toor *et al.*, 2006; Ochuma *et al.*, 2007; Chong *et al.*, 2009b]. Por lo tanto, el éxito de un proceso fotocatalítico requiere del estudio de dicha dependencia.

Una variación en la concentración inicial de los contaminantes orgánicos conducirá a diferentes tiempos de irradiación para lograr una mineralización completa. Sin embargo, no todos los contaminantes orgánicos tendrán el mismo efecto sobre el tiempo de irradiación, esto dependerá de la naturaleza química de los compuestos. En este sentido, se ha observado que los compuestos orgánicos aceptores de electrones como el ácido benzoico y el nitrobenzono son más susceptibles a la oxidación directa que aquellos con grupos donadores de electrones [Chong *et al.*, 2010].

Respecto a la concentración del contaminante, en varias investigaciones se ha indicado que a medida que aumenta la concentración inicial del contaminante, más moléculas de dicho contaminante se adsorben sobre la superficie del fotocatalizador [Chong *et al.*, 2010; Ahmed *et al.*, 2011; Hailei *et al.*, 2012]. Sin embargo, la formación de OH^\bullet y $\text{O}_2^{\bullet-}$ permanece constante para una determinada intensidad de luz, concentración del fotocatalizador y duración de la irradiación. Así, a concentraciones

muy altas la eficiencia fotónica se reduce y los OH^{\bullet} disponibles son inadecuados para la degradación de estos contaminantes y, por lo tanto, la velocidad de degradación disminuye. Además, un aumento excesivo en la concentración de los contaminantes podría conducir a la generación de productos intermedios que pueden ser adsorbidos sobre el fotocatalizador hasta saturar su superficie. En este sentido, la lenta difusión de los productos intermedios puede resultar en la desactivación de sitios catalíticos y, por lo tanto, en una reducción de la velocidad de degradación. Los parámetros de calidad del agua tales como la DQO, el COT o el carbono orgánico disuelto (COD) son adecuados para tener en cuenta la competitividad de los productos intermedios con sus compuestos predecesores [Chong *et al.*, 2010]. Por el contrario, a bajas concentraciones el número de sitios catalíticos no será el factor limitante y la velocidad de degradación será proporcional a la concentración del contaminante, de acuerdo con la cinética aparente de primer orden [Ahmed *et al.*, 2011]. Muchas investigaciones han descrito la dependencia de las velocidades de degradación fotocatalítica sobre la concentración de diversos fenoles y colorantes utilizando el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (L-H)⁴ [Mathews, 1988, Mathews, 1990; Mills y Morris, 1993; Chong *et al.*, 2010].

Por otro lado, antes de iniciar la reacción, los fotocatalizadores comúnmente suelen adicionarse al agua para establecer un equilibrio entre el fotocatalizador y los contaminantes. Durante este período de homogeneización del fotocatalizador en ausencia de luz, normalmente se observa una concentración inicial de contaminantes más baja debido a la absorción de estos compuestos sobre la superficie del fotocatalizador.

3.5.2. Influencia de la calidad del agua

Dado que la calidad del agua a tratar puede variar con el tiempo, la comprensión básica del efecto de los componentes orgánicos e inorgánicos presentes en el agua sobre el rendimiento de los procesos fotocatalíticos, es fundamental para asegurar la estabilidad operativa de un proceso de tratamiento por FCH. Varios estudios han demostrado que los componentes del agua como el calcio, magnesio, hierro, zinc, cobre, bicarbonato, fosfato, nitrato, sulfato, cloruro, la materia orgánica disuelta y natural pueden afectar las velocidades de degradación fotocatalítica de los contaminantes de interés ya que estos componentes pueden adsorberse dentro del fotocatalizador [Abdullah *et al.*, 1990; Parent *et al.*, 1996]. La adsorción de estos componentes puede reducir la formación de radicales OH^{\bullet} y dependiendo del pH de la

⁴ El modelo de L-H se utiliza para describir la dependencia de la velocidad de reacción observada sobre las concentraciones iniciales de soluto [Ahmed *et al.*, 2011].

matriz acuosa, éstos también pueden competir con el contaminante de interés por los sitios catalíticos. Por otro lado, aunque la captura de OH^\bullet por parte de los iones bicarbonato, fosfato, nitrato, sulfato y cloruro da lugar a la formación de los radicales correspondientes, estos radicales tienen menor potencial de oxidación. En consecuencia, las reacciones con dichos radicales pueden influir negativamente en la velocidad de oxidación fotocatalítica [Ahmed *et al.*, 2011].

En esta sección, se discutirá la relación de los procesos fotocatalíticos con TiO_2 con el tratamiento de fuentes de agua de diferentes calidades. Esto permitirá una comprensión más completa de los efectos de varios parámetros de calidad sobre la aplicación de tales procesos.

3.5.2.1. Efecto de la materia orgánica natural (MON)

La eficiencia de la luz UV se puede ver reducida por la presencia de MON y otros radicales menos reactivos que los OH^\bullet . La absorción de luz UV por parte de la MON rara vez contribuye a la reducción del COT y en este sentido dicha absorción puede considerarse como un desperdicio de fotones. Así, cuando se tiene material suspendido puede obtenerse baja eficiencia fotocatalítica ya que una parte de la energía irradiada es dispersada por estas partículas [Andreozzi *et al.*, 1999].

La diferencia entre la concentración de un contaminante orgánico y la MON significa que para una concentración de MON dada su carácter no tiene gran influencia en la eliminación del contaminante. Sin embargo, se produce un efecto sinérgico cuando existe la presencia de ácidos húmicos, así la velocidad de degradación es más rápida debido a que estos ácidos producen electrones solvatados y OH^\bullet (además de los radicales producidos por el sistema $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{O-Luz UV}$) durante la irradiación [Klamerth *et al.*, 2010].

3.5.2.2. Efecto de la turbidez

La turbidez frecuentemente se refiere a las partículas insolubles que están presentes en el agua. La presencia de tales partículas es altamente perjudicial para los procesos fotocatalíticos con TiO_2 , ya que esto puede afectar las propiedades ópticas del fotocatalizador, además de impedir la penetración de la radiación UV debido a la fuerte dispersión y absorción de la luz por parte de dichas partículas. Una elevada turbidez causará una variación en la carga del TiO_2 , en la trayectoria de la luz UV y en su intensidad. Además, la turbidez puede reducir la eficiencia de degradación de los contaminantes debido a los efectos de blindaje (pantalla) que atenúan la

penetración de la luz provocando que esos contaminantes no sean degradados [Chong *et al.*, 2010].

Todos estos factores disminuyen en última instancia la eficiencia fotocatalítica del proceso. Para asegurar una óptima utilización de la luz UV y, por lo tanto, una rápida y eficiente reacción fotocatalítica, la turbidez del agua debe mantenerse por debajo de 5 NTU. El límite de 5 NTU es arbitrario y depende de los niveles de tratamiento requeridos. Debido a que los procesos fotocatalíticos generalmente pertenecen a una etapa avanzada de tratamiento (tratamiento terciario), la reducción previa de la turbidez podría alcanzarse mediante procedimientos convencionales como cribado, filtración, sedimentación, coagulación y floculación [Chong *et al.*, 2010].

3.5.2.3. *Efecto de los iones inorgánicos*

Los SDT en alta concentración interfieren en las reacciones de oxidación evitando que los compuestos de interés sean atacados [Andreozzi *et al.*, 1999]. Se sabe que la presencia de sales inorgánicas disminuye la estabilidad coloidal, lo cual puede ser explicado por la teoría de la doble capa y la neutralización de carga superficial, que aumenta las limitaciones de transferencia de masa y reduce los contactos superficiales entre los contaminantes y los fotocatalizadores [Lair *et al.*, 2008]. Crittenden *et al.* (1996) informaron que cuando se utiliza un fotocatalizador en suspensión o inmovilizado para tratar efluentes con diferentes iones inorgánicos, se observa la desactivación del fotocatalizador. Por lo tanto, la presencia de estos iones inorgánicos y sus niveles permisibles tienen que ser determinados para asegurar la operación eficiente de un proceso fotocatalítico. Se han realizado varios estudios sobre los efectos de diferentes aniones o cationes inorgánicos en las reacciones de fotomineralización [Schmelling *et al.*, 1997; Chen *et al.*, 1997; Leng *et al.*, 2000; Wong y Chu, 2003; Guillard *et al.*, 2003; Rincón y Pulgarin, 2004; Özkan *et al.*, 2004; Wang *et al.*, 2004; Habibi *et al.*, 2005; Riga *et al.*, 2007]. La mayoría de estos estudios se han concentrado en cómo diferentes iones inorgánicos afectan las velocidades de reacción fotocatalítica y la desactivación del fotocatalizador. Se ha reportado también la posibilidad de que el pH de operación pueda tener algún efecto sobre la inhibición selectiva de iones inorgánicos [Guillard *et al.*, 2003]. Sin embargo, pocos estudios se han centrado en considerar cómo el pH de operación y la naturaleza química de los contaminantes de interés actúan sobre la inhibición de dichos iones. Hasta el momento solo se ha investigado el efecto de los cationes: Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Mg²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺, Zn²⁺ y Al³⁺, Ag⁺, Cr⁴⁺, Hg²⁺, Pt²⁺ y Cd²⁺, y los aniones: Cl⁻, NO₃⁻, HCO₃⁻, ClO₄⁻, SO₄²⁻, HPO₄²⁻ y PO₄³⁻. Un consenso general de estos estudios concluyó que el Cu²⁺, Fe²⁺, Al³⁺, Cl⁻, PO₄³⁻ en ciertos niveles pueden disminuir las velocidades de reacción, mientras que el Ca²⁺, Mg²⁺ y Zn²⁺ podrían tener efectos no significativos, esto se debe que el Ca²⁺, Mg²⁺ y Zn²⁺ se encuentran en su máximo estado de oxidación resultando

en su incapacidad para inhibir la reacción fotocatalítica. Particularmente Okonomoto *et al.* (1985) informaron que el Cu^{2+} en una concentración de hasta 0.1 Mm puede mejorar la actividad fotocatalítica, mientras que para concentraciones superiores la velocidad de reacción se reduce. Choi *et al.* (1994) observaron que el Fe^{+2} ensucia la superficie del fotocatalizador introduciendo al agua un cambio de color (anaranjado) a través de la formación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, mientras que el PO_4^{3-} en el rango de pH nominal permanece fuertemente adsorbido sobre el TiO_2 e inhibe su fotoactividad [Abdullah *et al.*, 1990]. Por su parte, Mu *et al.* (2004) mencionaron que el Mn^{2+} mejora la fotoactividad debido al aumento de pares electrón-hueco y evita su recombinación. Prairie *et al.* (1994) reportaron que los metales pesados Ag^1 , Cr^{4+} , Hg^{2+} y Pt^{2+} fueron fácilmente removidos con TiO_2 en suspensión al 0.1% en peso mientras que Cd^{2+} , Cu^{2+} y Ni^{2+} no se pudieron eliminar [Chong *et al.*, 2010].

También se observó que las moléculas que contienen N_2 son mineralizadas en NO_3^- y NH_4^+ . Por su parte, los iones NH_4^+ son relativamente estables y su proporción depende principalmente del grado de oxidación inicial del N_2 en el tiempo de irradiación. Los contaminantes que contienen átomos de azufre son mineralizados a iones SO_4^{2-} . Algunos grupos de investigación observaron que el NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^{2-} y HCO_3^{2-} inhiben la actividad del fotocatalizador, mientras que otros grupos no sugieren tal impacto [Matthews y McEnvoy, 1992; Lindner *et al.*, 1995, Diebold, 2003]. Los aniones Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} y PO_4^{3-} son excelentes secuestrantes de radicales y huecos. En muchos estudios se encontró que a $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ el Cl^{1-} inhibe la adsorción y la fotodegradación, debido en parte a que los Cl^\bullet ($E_0(\text{Cl}^\bullet/\text{Cl}^-) = 2.5 \text{ V}$) son menos reactivos que los OH^\bullet ($E_0(\text{OH}^\bullet/\text{H}_2\text{O}) = 2.8 \text{ V}$). Sin embargo, en el experimento realizado por Lair *et al.* (2008) tanto la adsorción como la velocidad de reacción incrementaron con el aumento en la concentración de cloruros. Por su parte, la presencia de CO_3^{2-} y HCO_3^- (como se describe más adelante) son un factor limitante en la velocidad de degradación fotocatalítica, ya que estos iones compiten con los contaminantes orgánicos al reaccionar con los OH^\bullet de acuerdo a las reacciones (1) y (2) [Andreozzi *et al.*, 1999; Klamerth *et al.*, 2009].



Particularmente cuando el TiO_2 se encuentra en suspensión, la alcalinidad inhibe la eficiencia de la FCH por la formación de grandes agregados de partículas de fotocatalizador que reducen el área superficial del TiO_2 [Autin *et al.*, 2013].

Por otra parte, se han propuesto varios mecanismos para eliminar los efectos de incrustación de iones inorgánicos que afectan la fotoactividad del TiO_2 [Burns *et al.*,

1999; Rizzo *et al.*, 2007]. En general, la incrustación de iones inorgánicos sobre el fotocatalizador afecta el rendimiento cuántico, el cual se reduce como resultado de la competencia directa de estos iones por los fotones de luz (número reducido de fotones que entran en el reactor). En estudios previos, una reducción en la eficiencia fotónica fue observada cuando se formaron precipitados y se depositaron sobre la superficie del TiO₂ bloqueando la incidencia de los fotones y la adsorción de los contaminantes [Chong *et al.*, 2010]. Por lo tanto, la presencia de iones inorgánicos en el agua sometida a un tratamiento fotocatalítico con TiO₂ es un factor importante para determinar su implementación exitosa.

Para resolver el problema del ensuciamiento del fotocatalizador de TiO₂ debido a la presencia de iones inorgánicos se pueden adoptar estrategias preventivas o regenerativas. El pretratamiento del agua y las modificaciones superficiales del fotocatalizador funcionan como estrategias preventivas, mientras que el enjuague de la superficie del fotocatalizador con soluciones químicas constituye las estrategias regenerativas. El pretratamiento del agua con resinas de intercambio iónico es uno de los pocos métodos que se pueden emplear para asegurar perturbaciones mínimas por iones inorgánicos. Las modificaciones (dopaje) de la superficie del fotocatalizador para aumentar la capacidad de hidrofobicidad y adsorción es una forma preventiva para aumentar la velocidad de degradación. En cuanto a las estrategias regenerativas, se reportó que los enjuagues químicos potencialmente resolubilizan los depósitos superficiales, los precipitados y los metales reducidos. Los iones inorgánicos generalmente no forman complejos fuertes y pueden ser fácilmente removidos por un enjuague de intercambio iónico. Abdullah *et al.* (1990) reportaron que el ensuciamiento del TiO₂ con SO₄²⁻ y PO₄³⁻ puede removerse con NaOH, KOH y NaHCO₃, mientras que el Cl⁻ puede removerse fácilmente con agua.

Finalmente, para entender de una mejor manera el desempeño del tratamiento fotocatalítico es necesario estudiar mezclas más complejas de iones inorgánicos, así como matrices con una composición conocida de estos iones [Chong *et al.*, 2010].

a) *Efecto de los carbonatos*

En el estudio realizado por Lair *et al.* (2008) se demostró que los CO₃²⁻ inhiben tanto la adsorción del contaminante sobre el TiO₂ como la velocidad de reacción. A pH alcalino, los CO₃²⁻ teóricamente son repelidos por la superficie del TiO₂ cargada negativamente. Sin embargo, de acuerdo con la teoría de la doble capa, éstos se acumulan cerca de la superficie, en la capa de Guy-Chapman la cual superpone la capa densa de Stern donde los cationes de Na⁺ son fuertemente atraídos por la superficie negativa del TiO₂, impidiendo así la adsorción de los contaminantes. Por su parte, la velocidad de reacción fotocatalítica se reduce debido a que los CO₃⁻ ($E_0(\text{CO}_3^-$

$/\text{CO}_3^{2-}) = 1.85 \text{ V})$ son mucho menos reactivos que los OH^\bullet ($E_0 (\text{OH}^\bullet/\text{H}_2\text{O}) = 2.8 \text{ V}$) [Andreozzi *et al.*, 1999; Lair *et al.*, 2008].

b) Efecto de los bicarbonatos

En agua con un pH entre 6.5-8.5 la presencia de HCO_3^- es mayor que la presencia de CO_3^{2-} ($\text{p}K_a \text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-} = 10.2$) y su concentración raramente excede 0.05 moles/L. Según los resultados de Lair *et al.*, 2008, a altas concentraciones de HCO_3^- (> 0.1 moles/L) es posible observar la inhibición de la degradación del contaminante orgánico de interés. A diferencia de los CO_3^{2-} , los HCO_3^- son menos inhibidores de la reacción fotocatalítica debido a que estos iones capturan 50 veces menos radicales OH^\bullet que los CO_3^{2-} .

3.6. Cinética de las reacciones fotocatalíticas

Numerosos estudios han demostrado que la velocidad de degradación⁵ de algunos compuestos orgánicos por fotocatálisis heterogénea sigue los modelos cinéticos (1), (2) y (3) de Langmuir-Hinshelwood (L-H) [Nagaveni, 2004; Junbo *et al.*, 2008; Hailei *et al.*, 2012; Hernández *et al.*, 2012; Villegas, 2014; Youssef *et al.*, 2016].

Reacción de orden 0:

$$\left(\frac{dC}{dt}\right) = -k_0 \quad \rightarrow \quad C - C_0 = -k_0 t \quad \rightarrow \quad C = C_0 - k_0 t \quad (1)$$

Reacción de orden 1:

$$\left(\frac{dC}{dt}\right) = -k_1 C \quad \rightarrow \quad \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_1 t \quad \rightarrow \quad C = C_0 e^{-k_1 t} \quad (2)$$

Reacción de orden 2:

$$\left(\frac{dC}{dt}\right) = -k_2 C^2 \quad \rightarrow \quad -\frac{1}{C} + \frac{1}{C_0} = -k_2 t \quad \rightarrow \quad \frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k_2 t \quad (3)$$

⁵ La velocidad o cinética de degradación es una magnitud que indica la rapidez con que se produce la reacción y depende del mecanismo de la reacción [Petrucci *et al.*, 2013].

Donde:

C = Concentración en el tiempo t

C_0 = Concentración inicial

k = Constante cinética o constante de velocidad de reacción⁶

t = tiempo

Particularmente, la mayoría de los estudios realizados sobre la oxidación de azo-compuestos (como el NM) utilizando TiO_2 como fotocatalizador, consideran que el proceso de degradación fotocatalítica de estos colorantes sigue una cinética de *pseudo-primer* orden ajustándose al modelo cinético antes mencionado [Hernández *et al.*, 2012]. Sin embargo, Junbo *et al.* (2008) determinaron la existencia de dos regímenes cinéticos de reacción durante la degradación del NM estudiada a bajas y altas concentraciones y los resultados revelaron que la reacción de decoloración es de *pseudo-primer* orden cuando la concentración del NM es menor a 20 mg/L y que es de orden cero cuando es superior a 100 mg/L. Por su parte, Youssef *et al.* (2016) determinaron que la degradación del NM en una concentración de 17.7 mg/L, sigue una cinética de segundo orden cuando se usó un proceso de oxidación fentón. De acuerdo a Hernández *et al.* (2012), los resultados de Junbo *et al.* (2008) se debieron a diferencias en las condiciones experimentales tales como la concentración del fotocatalizador. Por otro lado, como lo mencionó Ahmed *et al.* (2011), a bajas concentraciones el número de sitios catalíticos no es un factor limitante para la cinética de la reacción y entonces la velocidad de degradación es proporcional a la concentración del contaminante ajustándose a una cinética de primer orden. Por el contrario, un aumento excesivo en la concentración de los contaminantes conduce a la generación de productos intermedios que pueden ser adsorbidos sobre el fotocatalizador hasta saturar su superficie, provocando que la reacción se vuelva lenta e incluso, esto podría resultar en la desactivación del fotocatalizador.

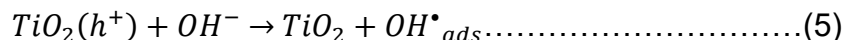
3.7. Mecanismos de las reacciones fotocatalíticas

La absorción de fotones con energía más alta que la energía de la banda prohibida resulta en la promoción de un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción, con la generación de un hueco concomitante en la banda de valencia [Andreozzi *et al.*, 1999]:

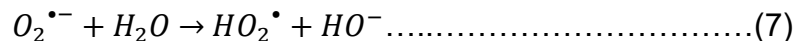
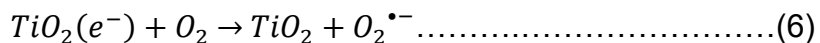


⁶ La constante cinética o constante de velocidad de reacción depende de la reacción, de los catalizadores y de la temperatura y es independiente del tiempo y de las concentraciones de los reactivos. Su valor indica si la reacción es rápida o lenta [Petrucci *et al.*, 2013].

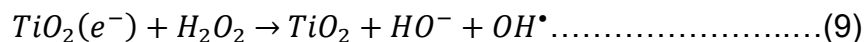
Esos huecos tienen muy alto potencial de oxidación, lo cual es suficiente para generar OH^\bullet provenientes de las moléculas de agua o iones hidróxido adsorbidos en la superficie del semiconductor [Andreozzi *et al.*, 1999]:



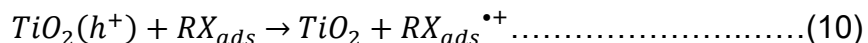
Los electrones formados pueden reducir el oxígeno disuelto creando un ion radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) que posteriormente se convierte en H_2O_2 :



El peróxido de hidrógeno también actúa como un receptor de electrones, generando extra OH^\bullet de la siguiente forma:



Los compuestos orgánicos adsorbidos (RX_{ads}) podrían ser directamente oxidados por transferencia de electrones:



En general, los mecanismos de las reacciones fotocatalíticas se pueden clasificar en cinco etapas: (1) transferencia de los reactantes de la fase fluída a la superficie del fotocatalizador (difusión externa); (2) adsorción de los reactantes (difusión interna); (3) reacción en la fase adsorbida o en la interfase sólido-líquido; (4) desorción de los productos y (5) remoción de productos provenientes de la interfase [Chong *et al.*, 2010; Homem y Santos, 2011; Klimova, 2015].

Estudios recientes han demostrado que el mecanismo de degradación no ocurre exclusivamente por los OH^\bullet , sino también a través de otras especies radicales derivadas del oxígeno [Homem y Santos, 2011].

3.8. Oxidación anódica

El fotocatalizador de TiO_2 se puede preparar en forma de polvo, cristales o películas delgadas. Generalmente se utiliza como polvo en suspensión el cual tiene la desventaja de tener que invertir en tecnologías de separación para poder recuperarlo del efluente. Además, en un sistema en suspensión es difícil alcanzar una iluminación homogénea en todas las partículas del fotocatalizador, ya que por un lado la penetración de la radiación en la suspensión es limitada, y por otro, las partículas cercanas a la fuente de radiación generan una especie de pantalla que impide la iluminación de las partículas más distantes [Tiburtius *et al.*, 2004; Skupin, 2012].

Una alternativa a los sistemas de TiO_2 en suspensión son los sistemas de TiO_2 inmovilizado. Comúnmente para obtener el TiO_2 inmovilizado se utilizan métodos sol-gel, oxidación térmica, técnicas spraying, deposición química o física en fase vapor, entre otros, los cuales tienen el inconveniente de necesitar precursores costosos y un tiempo prolongado de preparación [Macak *et al.*, 2008]. Por su parte, las técnicas electroquímicas de anodización de Ti y técnicas tradicionales de deposición de óxidos sobre la superficie de metales resultan muy atractivas ya que no requieren de reactivos costosos, son altamente reproducibles y en corto tiempo conducen al crecimiento de una película delgada y/o porosa en forma de TiO_2 amorfo o de cristales de anatasa y rutilo fuertemente adheridos en una matriz, cuyo espesor puede estar en el rango de 10 nm a algunos micrómetros. Dichas estructuras cristalinas presentan características singulares, tales como, biocompatibilidad, actividad fotocatalítica y superhidrofilicidad [Mills y Le Hunte, 1997; Serpone, 1997; Ohtsuka y Otsuki, 1998; Fujishima *et al.*, 2000; Carp *et al.*, 2004; Diamanti y Pedferri, 2007; Brunella *et al.*, 2007; Diamanti *et al.*, 2013]. Otra ventaja de estas técnicas es que permiten un mejor control en la síntesis del fotocatalizador, esto significa que el óxido anódico tendrá determinadas características, tales como, forma, dimensiones, color, densidad, homogeneidad y propiedades aislantes en función de los parámetros de anodización empleados (Ver sección 3.11), tales como, el voltaje y el tiempo de anodización; la densidad de corriente eléctrica alcanzada durante el proceso; la geometría, el tamaño, material y método de limpieza de los electrodos; la distancia entre los electrodos; la composición, concentración, pH, contenido de agua y temperatura del electrolito y; el tipo y velocidad de agitación [Diamanti y Pedferri, 2007, Masahashi *et al.*, 2008; Chang, 2009; Diamanti *et al.*, 2013; Asma *et al.*, 2013].

En base a lo anterior, se prefieren los sistemas de TiO_2 inmovilizado. Sin embargo, al depender de la incidencia de la radiación para su activación, la cinética de degradación con TiO_2 inmovilizado es menor que con TiO_2 en suspensión. Esto se debe a que el TiO_2 inmovilizado sufre una limitación en la transferencia de masa debido a la reducción del área específica [Dijkstra *et al.*, 2001; Parra *et al.*, 2004; Homem y

Santos, 2011]. En este sentido, el fotocatalizador inmovilizado mejoraría su eficiencia si se utilizan formas nanoestructuradas (Ver sección 3.9).

Por lo anterior, en la actualidad las investigaciones en fotocatalisis aplicada al tratamiento de agua están enfocadas a aumentar el área iluminada del fotocatalizador mediante la formación de nanoestructuras como se muestra en la **Figura 4**, aunado a mejorar el método de fijación del TiO₂ en el soporte e incrementar la capacidad de adsorción del fotocatalizador.

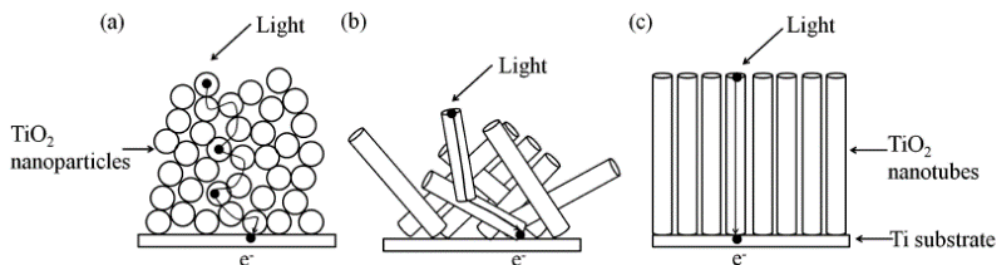


Figura 4. Comparación de la trayectoria de la luz y los electrones a través de a) nanopartículas de TiO₂, b) TNT aleatorios y c) TNT orientados [Pang *et al.*, 2014].

3.9. Fotocatalizadores nanoestructurados

El uso de fotocatalizadores más eficientes en la producción de radicales OH[•] puede contrarrestar la ineficiencia del proceso fotocatalítico causada por el corto tiempo de vida de dichos radicales. Una opción puede ser el empleo de fotocatalizadores nanoestructurados ya que estas nanoestructuras permiten la obtención de superficies con gran actividad fotocatalítica, capaces de oxidar toda la materia orgánica presente.

El crecimiento de nanoestructuras de TiO₂ sobre un sustrato de Ti (TiO₂/Ti) puede generarse por oxidación anódica. Con esta técnica es preciso conseguir un buen grado de adherencia entre el soporte inerte y el material fotoactivo siendo deseable una conformación del sustrato que permita el paso del fluido sin oponer demasiada resistencia, al mismo tiempo que facilite el contacto de la fase activa con los reactivos. La eficiencia fotocatalítica del TiO₂ es sumamente dependiente de la estructura, tal como nanopartículas, nanoalambres, nanobarras, nanofibras y nanotubos. Las estructuras nanotubulares, las cuales poseen muchas propiedades especiales han sido estudiadas para ofrecer gran potencial en aplicaciones fotoelectroquímicas. Los poros perfectamente ordenados de los TNT crecen por el método de oxidación anódica directamente del sustrato de Ti portando buena uniformidad, tamaño de poro, conductividad eléctrica y fuerte adhesión mecánica [Asma *et al.*, 2013]. La ventaja de los TNT respecto a otras nanoestructuras, es el área

otorgada por las superficies interna y externa de los TNT. Adicionalmente, el uso de TNT permite a los electrones tener un flujo direccionado lo que hace que viajen más rápido bajo la aplicación de un campo eléctrico (**Figura 4c**). Por lo tanto, la mayor eficiencia de fotoabsorción y el mayor tiempo de vida de los electrones, así como la más larga longitud de difusión en los TNT dependerá en gran medida de las dimensiones, el espesor de la pared y el grado de cristalinidad de los TNT [Chang *et al.*, 2009].

Por otro lado, la eficiencia de un fotocatalizador dependerá de sus propiedades fisicoquímicas y texturales, en este sentido las formas nanotubulares son altamente aceptadas debido a que otorgan grandes áreas superficiales y permiten a los electrones tener un flujo direccionado (como se mostró en la **Figura 4c**) que provoca que éstos se intercambien más rápidamente entre las bandas energéticas para acelerar la producción de agentes oxidantes y por lo tanto, aumentar la eficiencia de oxidación [Asma *et al.*, 2013].

3.10. Mecanismo de formación de los TNT por oxidación anódica

La formación del óxido anódico generalmente ocurre por la migración de los iones Ti^{4+} y de los iones O^{2-} hacia el exterior e interior del ánodo de Ti, respectivamente. Estudios anteriores sobre la anodización de Ti en un electrolito acuoso⁷ demostraron que los iones fluoruro promueven la expulsión de iones Ti^{4+} hacia el electrolito después de migrar a la superficie del electrodo [Berger *et al.*, 2009]. Por lo tanto, la formación de los TNT está dada por la difusión de los iones F^- al interior del TiO_2 y la efusión simultánea de los iones $[TiF_6]^{2-}$.

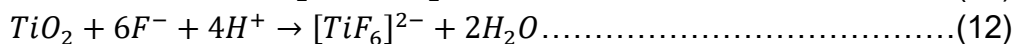
Así, la formación de TNT es una consecuencia directa de la competencia entre la velocidad de formación electroquímica (r_{fe}) que se refiere a la velocidad de oxidación del Ti puro y la velocidad de disolución química (r_{dq}) del TiO_2 recién formado, a causa de los iones F^- del electrolito. Los valores absolutos de las r_{fe} y r_{dq} influyen en el desarrollo de los TNT y sus dimensiones. La relación r_{fe}/r_{dq} es la que determina si se inicia la formación de los TNT. El criterio para la formación de los TNT es que dicha relación sea mayor que 1.0. Sin embargo, relaciones muy grandes conducen a la formación de una capa compacta con posibles perforaciones en vez de nanotubos. Por otra parte, si el valor es igual a la unidad significa que habrá formación de TNT con velocidad de crecimiento igual a cero. Muchos estudios han demostrado que tanto la concentración de iones flúor como la temperatura de anodización (T_{anod}), tienen un mayor impacto en la r_{dq} que en r_{fe} . Por lo tanto, si la T_{anod} o la concentración de F^- son

⁷ De acuerdo con Macak *et al.* (2008), un electrolito es considerado acuoso cuando el contenido de agua está por arriba de 6.7% en volumen.

demasiado bajas no habrá formación de TNT. Por otro lado, el potencial de anodización tiene un efecto mínimo sobre la formación de los TNT [Xie y Blackwood, 2010].

Por otra parte, Xie y Blackwood (2010) al llevar a cabo experimentos de anodización en un electrolito de etilenglicol, NH_4F y agua con variaciones en la concentración de NH_4F , en el voltaje, la temperatura y el tiempo de anodización, encontraron que la relación corriente_{final}/corriente_{inicial} resultó ser un buen indicador de la formación de TNT. Así, apoyados con micrografías obtenidas del SEM; estos autores encontraron que la relación de corrientes para la formación de TNT está en el rango de 0.35-0.9, que cuando es menor que 0.35 no hay formación de TNT y cuando supera 0.9 se produce una perforación en vez de un nanotubo. Además, estos autores desarrollaron expresiones matemáticas basadas en observaciones experimentales y en la competencia entre la r_{fe} y la r_{dq} del TiO_2 , las cuales pueden ser empleadas para estimar las condiciones óptimas de crecimiento de los TNT, así como simular sus dimensiones en algún sistema dado.

El mecanismo general de formación de TNT consiste en 3 etapas fundamentales: (1) Formación de una capa compacta de TiO_2 (capa pasiva), (2) Nucleación de poros y (3) Desarrollo (crecimiento) de los TNT [Macak *et al.*, 2005, Mohapatra *et al.*, 2007 y Berger *et al.*, 2009]. Así, en un electrolito acuoso, el Ti se oxida para formar TiO_2 de acuerdo a la reacción (11). Por su parte la formación de poros es un proceso complejo, aunque el TiO_2 es termodinámicamente estable en el intervalo de pH de 2-12, un ligando complejante (F^-) conduce a una disolución localizada y sustancial de los poros hasta que ocurre la repasivación [Paulose *et al.*, 2007, Macak *et al.*, 2008, Xie y Blackwood, 2010]. Así, el mecanismo de formación de poros está dado por la reacción (12).



El mecanismo detallado de formación de TNT puede ser explicado de la siguiente manera:

a). *Formación de una capa pasiva de TiO_2 .* En esta primera etapa, durante los primeros segundos de anodización la corriente se eleva hasta un valor máximo que indica el proceso de formación de una capa delgada y compacta de TiO_2 (capa pasiva). Sobre esta capa comienzan a formarse “*sitios de nucleación*”, “*sitios de ruptura*” o “*micro-grietas*”, los cuales están distribuidos en toda la superficie del sustrato donde posteriormente ocurre la disolución del TiO_2 . Las investigaciones previas sugieren que

la formación de la capa pasiva de TiO_2 corresponde al decremento brusco de la corriente eléctrica en el comienzo de la anodización [Macak *et al.*, 2008].

b). Formación de poros. Una vez transcurridos algunos minutos de anodización los sitios de nucleación de poros están presentes en casi toda la superficie del sustrato, así como también son visibles restos de la capa pasiva de TiO_2 . Esta etapa corresponde al incremento subsecuente de la corriente, resultando en la microfisuración de la capa pasiva causada por los iones flúor del electrolito [Macak *et al.*, 2008].

c). Desarrollo de una capa porosa. En esta etapa los poros tienen una apariencia aleatoria sobre el sustrato. En este periodo se genera una disolución pronunciada en el interior de los poros que los hace significativamente más profundos, además, la capa de TiO_2 remanente proveniente de la primera etapa desaparece de la superficie del sustrato. Esta etapa corresponde al decremento paulatino de la corriente justo antes de alcanzar el estado estable y está asociada con el re-arreglo de los nanoporos y la separación de nanotubos individuales provenientes de los poros interconectados [Raja *et al.*, 2005].

d). Formación de estructuras nanotubulares. En esta etapa la estructura porosa comienza fácilmente a convertirse en una estructura nanotubular [Macak *et al.*, 2008].

e). Crecimiento de las estructuras nanotubulares. En la etapa final se desarrolla una capa de nanotubos perfectamente ordenados, separados y perpendiculares al sustrato de Ti. Con el transcurso del tiempo de anodización, la corriente continúa decayendo indicando así el crecimiento adicional de las nanoestructuras hasta que se alcanza el estado estable [Macak *et al.*, 2008].

3.11. Influencia de los parámetros de anodización en la formación de TNT

3.11.1. Efecto del voltaje de anodización

La diferencia del potencial de anodización (ΔV_{anod}) puede variar desde pocos volts hasta 250 V dependiendo de las características deseadas del óxido. De hecho, la anodización tradicional consiste en la aplicación de potenciales bajos (1-130 V) que permiten la obtención de una capa delgada de óxido amorfo y liso de 3-100 nm de espesor a una velocidad de crecimiento de espesor de 2-2.5 nm/V. Dicha capa de óxido amorfo produce un espectro de color similar a un arcoíris que cambia con su espesor debido a efectos de interferencia entre el óxido, el metal y la luz [Schultze y Lohrengen, 2000; Macak, *et al.*, 2008; Titanium information, 2011; Diamanti *et al.*, 2013]. Por el contrario, altos potenciales (100-250 V) combinados con altas densidades

de corriente son los parámetros usados en los procesos de Deposición de Chispa Anódica (ASD, por sus siglas en inglés), los cuales conducen a un óxido que puede alcanzar de diez a cientos de micrómetros de espesor, entre otras características [Diamanti y Pedferri, 2007].

3.11.2. Efecto de la duración del proceso de anodización

La duración del proceso de anodización es importante ya que de ello dependen las dimensiones de los TNT. A medida que el tiempo de anodización se incrementa, la longitud de los TNT se incrementa y su diámetro se reduce hasta que se alcanza el equilibrio entre las r_{fe} y r_{dq} del TiO_2 .

3.11.3. Efecto de la densidad de corriente eléctrica

Otro parámetro que vale la pena tomar en cuenta durante la anodización es la corriente eléctrica medida durante la formación de los TNT [Jaeger *et al.*, 2011], ya que en experimentos realizados por Macak *et al.* (2008) se observó que la densidad de corriente incrementa conforme la velocidad de agitación y la concentración de flúor también se incrementan, este hecho provocó cambios en la cinética de formación y la estructura de los TNT.

3.11.4. Efecto de la composición y la concentración del electrolito

En lo que respecta a la composición del electrolito, éste no debe ser agresivo durante el crecimiento del óxido para evitar su disolución durante el proceso, en otras palabras, la cinética de crecimiento del óxido debe ser mayor que su velocidad de disolución. Los electrolitos más comunes en la anodización de Ti son los ácidos fosfórico y sulfúrico en diferentes grados de disolución, soluciones de sulfato de amonio o bicarbonato de sodio (1-15% en peso), electrolitos a base de flúor tal como NaF y HF, entre otros.

Los iones flúor tienen un papel muy importante en la formación de los TNT, ya que estos iones tienden a perforar localizadamente la capa pasiva de TiO_2 lo que provoca que el óxido aumente su espesor alrededor de las pequeñas perforaciones dando como resultado una morfología nanotubular. Esta morfología surge únicamente cuando se aplican bajos potenciales [Raja *et al.*, 2005; Macak *et al.*, 2005; Ghicov *et al.*, 2005; Diamanti y Pedferri, 2007]. Además, la concentración de los iones flúor y el pH del electrolito son responsables de las dimensiones de los TNT. Así, cuanto mayor sea la concentración de flúor más gruesas serán las capas nanotubulares. Sin embargo, las capas formadas con muy alto contenido de flúor (0.54 M) no tienen una estructura muy homogénea sobre toda la superficie del Ti. Por otro lado, si la

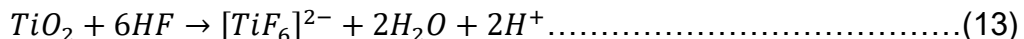
concentración de flúor es demasiado baja no habrá formación de TNT. Por lo tanto, en base a datos experimentales, 0.27 M es considerado una concentración óptima para la formación de TNT [Macak *et al.*, 2008]. Respecto al pH del electrolito, en algunos artículos se publicó que se pueden obtener películas de TiO₂ más gruesas y porosas en electrolitos casi neutros [Macak *et al.*, 2005, Bestetti *et al.*, 2007].

3.11.5. Efecto del electrolito soporte

En la formación de TNT por anodización, los electrolitos son preparados a base de compuestos fluorados y un electrolito soporte. El etilenglicol, glicerol, H₃PO₄, Na₂SO₄, (NH₄)₂SO₄, H₂SO₄, etc. funcionan como electrolitos soporte. En ausencia del electrolito soporte la oxidación e hidrólisis de Ti no es catalizada uniformemente para producir una estructura nanoporosa ordenada. Por otro lado, en una solución electrolítica libre de flúor no es posible observar la formación de TNT, por lo tanto, en este caso solamente se observará una capa compacta de TiO₂ [Raja *et al.*, 2005; Macak *et al.*, 2008]. En experimentos de anodización realizados por Raja *et al.* (2005) a 20 V y pH neutro de un electrolito conteniendo 0.138 M de NaF sin adición del electrolito soporte, no se obtuvieron TNT. Este hecho fue atribuido a la baja conductividad del electrolito que causó más caída de potencial.

3.11.6. Efecto del pH del electrolito

El pH del electrolito, además de los iones flúor, es un factor importante en la formación de estructuras nanoporosas y auto-ordenadas. Macak *et al.* (2005), Cai *et al.* (2005) y Raja *et al.* (2005) observaron que el pH del electrolito tiene una fuerte influencia sobre la disolución del TiO₂, transformándose entonces en un factor decisivo en el proceso de formación de los TNT. Estos autores observaron que la hidrólisis de Ti disminuye el pH en el fondo del poro de acuerdo con la reacción (11) y que la disolución de TiO₂ para formar tubos se produce de acuerdo con la reacción (13):



Por lo tanto, es necesario que los iones F⁻ provenientes de los compuestos fluorados del electrolito sean hidrolizados para formar HF y efectuar la disolución.

3.11.7. Efecto del contenido de agua en el electrolito

Respecto al contenido de agua en el electrolito experimentos de anodización realizados por Macak *et al.* (2008) a 20 V durante 3 horas usando un electrolito con 0.27 M de NH₄F y diferentes relaciones volumétricas de agua/glicerol demostraron que, al reducir la cantidad de agua, el diámetro de los TNT se reduce y su longitud

aumenta. Así mismo, los valores de la densidad de corriente también son más bajos. Otro aspecto interesante respecto al contenido de agua en el electrolito es la morfología de la pared de los TNT. Las diferencias entre las r_{fe} y r_{dq} del TiO_2 debidas a la elevada cantidad de agua provocan que algunas partes de las paredes de los TNT sean más gruesas y otras más delgadas, provocando la formación de ondulaciones en las paredes laterales.

Otros parámetros de anodización como un cambio en el volumen del electrolito o en la velocidad de barrido de potencial, no afectan las características físicas de los TNT [Macak *et al.*, 2008; Jaeger *et al.*, 2011].

3.11.8. Efecto de la temperatura de anodización (T_{anod})

En experimentos de anodización realizados por Xie y Blackwood (2010) a diferentes T_{anod} , se observó que las bajas temperaturas favorecen la formación de los TNT. Estos autores determinaron que la formación de TNT únicamente ocurre por debajo de los 30 °C y que para temperaturas mayores solamente se observan perforaciones aleatorias sobre la capa compacta del TiO_2 debido a que con el incremento de la T_{anod} , la conductividad se reduce provocando una corrosión no uniforme de la capa de óxido formado. Por otro lado, si la T_{anod} es demasiado baja no habrá formación de TNT. Cabe resaltar, que la formación de TNT no solo depende de la T_{anod} , sino también de la concentración de iones flúor y del pH del electrolito.

3.11.9. Efecto de la geometría de los electrodos

La anodización de Ti se puede realizar sobre diferentes soportes, tal como, mallas, alambres o láminas. La geometría de los electrodos influye en las características físicas (longitud y diámetro) de los TNT y en sus propiedades fotoelectroquímicas y fotocatalíticas. Según los resultados reportados por Jaeger *et al.* (2011), los TNT sintetizados sobre alambres helicoidales mostraron mejor fotoactividad que los sintetizados sobre mallas o láminas (**Figura 5**).

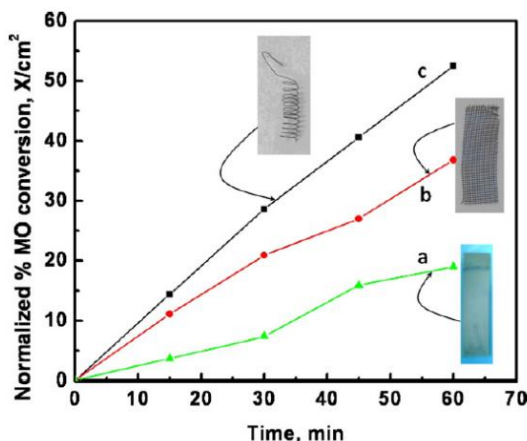


Figura 5. Comparación del porcentaje de conversión de naranja de metilo (eje Y) en función tiempo (eje X) usando TNT sintetizados sobre a) láminas de Ti, b) Mallas de Ti y c) Alambres de Ti [Jaeger *et al.*, 2011].

3.11.10. Efecto del material de los electrodos

El material de los electrodos es uno de los factores que determinan la eficiencia y el costo del proceso de anodización. En este trabajo se tiene un interés particular por conocer los materiales que pueden ser utilizados como cátodo en la síntesis de TNT. Los metales tal como el platino y el acero inoxidable, y los materiales de carbón como el grafito y la fibra de carbón son los cátodos más usados en una celda electroquímica debido que son excelentes conductores de electricidad, no se oxidan fácilmente y poseen gran área superficial [Zhang *et al.* 2013]. A estos electrodos se les conoce como electrodos inertes ya que no participan por sí mismos en las reacciones electroquímicas, pero permiten la transferencia de electrones.

La gran desventaja del acero inoxidable y el Pt es que son extremadamente caros, además de que éste último es muy escaso. Por lo anterior, en este trabajo resultó más atractivo utilizar un cátodo de Ti, aprovechando que este material debería ser adquirido para ser utilizado como ánodo.

3.11.11. Efecto de la limpieza de los electrodos

Los óxidos se forman naturalmente sobre el Ti por la exposición al agua o al aire dejando sobre el metal una capa muy delgada de TiO_2 de color gris llamada capa pasiva, la cual debe ser eliminada por pulido y/o ataque químico para permitir una adherencia firme y uniforme del óxido anódico. Diamanti *et al.* (2013) observaron que el ataque químico reduce la rugosidad de las láminas de Ti y mejora la relación voltaje-tiempo. Además, una observación visual de sus muestras indicó que se obtuvo mayor homogeneidad del óxido en las superficies atacadas químicamente. Sin embargo, si la

anodización no se realiza después de la limpieza de los electrodos, pocos minutos y hasta 3 horas como máximo serán suficientes para restaurar una nueva capa pasiva.

3.11.12. Efecto del tamaño y la distancia entre los electrodos

Estos parámetros son importantes en la anodización debido a que la conductividad del electrolito es directamente proporcional al área superficial de los electrodos e inversamente proporcional a la distancia entre los electrodos. De ahí que:

$$\text{Conductividad} = k \text{ (constante de proporcionalidad)} \left(\frac{\text{Área}}{\text{distancia}} \right) \dots\dots\dots(4)$$

En la literatura existen valores de k en relación a electrodos con área= 1 cm² y Longitud= 1 cm.

La conductividad de una solución electrolítica está directamente relacionada a la corriente eléctrica, la cual a su vez depende de la temperatura de anodización, de la concentración de los iones flúor y de la movilidad de estos iones mediante la agitación del electrolito.

3.11.13. Efecto del tipo y velocidad de agitación

Usualmente el proceso de anodización se realizaba sin agitación del electrolito, es decir, bajo condiciones de convección natural, ya que se había encontrado que esta condición llevaba a un crecimiento de tubo más homogéneo sobre la superficie. En experimentos realizados por Macak *et al.* (2008) bajo condiciones hidrodinámicas diferentes se observó que la densidad de corriente incrementó significativamente conforme la velocidad de agitación también incrementó, al mismo tiempo que se modificó la cinética de formación y la estructura de los TNT. Por lo tanto, concluyeron que la densidad de corriente es controlada por procesos de difusión, al mismo tiempo que también es controlada la síntesis de los TNT [Yasuda y Schmuki, 2007].

El tipo de agitación puede ser ultrasónica o magnética. Sin embargo, se ha observado que esta última genera menor movilidad de las especies que conforman al electrolito. Por su parte, la agitación ultrasónica genera TNT con una distribución de diámetro de poro altamente uniforme, son más compactos (es decir que, los TNT están bien unidos entre sí) y se encuentran perfectamente orientados en una sola dirección (dirección z) [Raja *et al.*, 2005; Mohapatra *et al.*, 2007].

3.11.14. Efecto del tratamiento térmico de los sustratos anodizados

Para transformar la estructura amorfa de los TNT en sus fases cristalinas (rutilo y anatasa) generalmente es necesario un tratamiento térmico como lo demostraron Hailei *et al.* (2012) y Asma *et al.* (2013). En algunas circunstancias, la cristalinidad del TiO_2 ocurre durante la anodización [Diamanti y Pedefferri, 2007; Macak *et al.*, 2008] debido a una baja velocidad de oxidación que permite que el óxido en crecimiento reorganice su estructura mientras se acumula. Esta cristalinidad también se ve favorecida por altos voltajes (del orden de 70 V) cuando una ruptura localizada del TiO_2 se produce en puntos defectuosos del propio óxido dando lugar a un cambio estructural. La ruptura se produce a diferentes voltajes dependiendo tanto del electrolito como de la densidad de corriente. En este sentido, los cristales formados durante la anodización a altos potenciales, interfieren con el color de los sustratos de Ti anodizados impidiendo la interferencia entre el óxido, el sustrato y la luz y dando como resultado una superficie de color gris. Incluso a bajos potenciales (del orden de 2 V) se puede observar una primera nucleación de cristales nanométricos aislados, pero en este caso, los cristales no interfieren con el color de los sustratos [Diamanti *et al.*, 2013].

Por otro lado, el espesor de la capa de TiO_2 formado por anodización puede incrementarse si el tratamiento térmico es aplicado en atmósfera de O_2 . Para eliminar esta variable frecuentemente el tratamiento térmico se realiza en una atmósfera inerte de N_2 o Ar [Xiao *et al.*, 2008; Titanium information, 2011].

3.12. Dimensiones de los TNT

Para la síntesis de TNT con duración de 45 min a 20 V en un electrolito ácido (0.14 M NaF y 0.5 M H_3PO_4) de pH= 2, Asma *et al.* (2013) reportaron que el espesor de las paredes de los TNT fue de aproximadamente 15-20 nm, el diámetro promedio de 120 nm y la longitud de 0.6 μm . Estos autores mencionaron que sus resultados fueron similares a los reportados por Beranek *et al.* (2005), Macak *et al.* (2005) y Mohapatra *et al.* (2007), donde el diámetro de los TNT estuvo en el rango de 90-130 nm y las longitudes fueron de 0.5-0.65 μm . Por su parte Jaeger *et al.* (2011) reportaron TNT con diámetro en el rango de 50-60 nm y longitud de 0.36 μm .

Por otra parte, Asma *et al.* (2013) reportaron que para experimentos de anodización realizados a 20 V en un electrolito orgánico (0.3% de NH_4F , 2% de etilenglicol y 98% de H_2O) con pH= 5.9, el espesor de las paredes de los TNT fue de aproximadamente 25-30 nm, el diámetro promedio de 50 nm y la longitud de 3.5 μm . Estos autores mencionaron que sus resultados fueron similares a los de Beranek *et al.* (2005) quienes reportaron TNT con diámetros de 50-90 nm y longitudes de 2-4.5 μm .

Otros autores como Horng-Yi *et al.* (2009) reportaron que cuando el proceso de oxidación anódica con duración de 60 min se llevó a cabo a 60 V y temperatura ambiente en un electrolito orgánico que contenía 0.3% en peso de NH_4F (98%, RDH) disuelto en etilenglicol (99.5%, RDH) y 3% en volumen de agua desionizada, la longitud de la capa nanotubular de TiO_2 alcanzó cerca de 10 μm y que, bajo estas mismas condiciones pero para una diferencia de potencial de 20 y 30 V, la longitud de la capa nanotubular alcanzó 1 y 1.5 μm , respectivamente. Por su parte, Hailei *et al.* (2012) mencionan que al llevar a cabo experimentos de anodización a 30 V en un electrolito orgánico con la misma composición que la empleada en esta investigación (0.5% de NH_4F , 90% de etilenglicol y 10% de H_2O) y bajo las mismas condiciones de síntesis, con variaciones en la temperatura de templado de 300 a 550 $^\circ\text{C}$, el diámetro interno promedio de los TNT estuvo en el rango de 80-100 nm y la longitud fue aproximadamente 4.89 μm . Por otro lado, el análisis de corte transversal de los TNT obtenidos por Sohn *et al.* (2008) a 20 V en un electrolito orgánico (0.5% de NH_4F , 90% de etilenglicol y 10% de H_2O) indicó que el diámetro interno promedio de los TNT fue de 50 nm, la longitud de 0.75 μm y el espesor de pared de 15 nm.

En este sentido, Macak *et al.* (2008) desarrollaron ecuaciones empíricas en función del voltaje aplicado, con base en datos obtenidos de experimentos de anodización llevados a cabo en un electrolito orgánico de NH_4F , glicerol y agua desionizada para calcular la longitud, el diámetro interno y el espesor del fondo de los TNT (**Figura 6**).

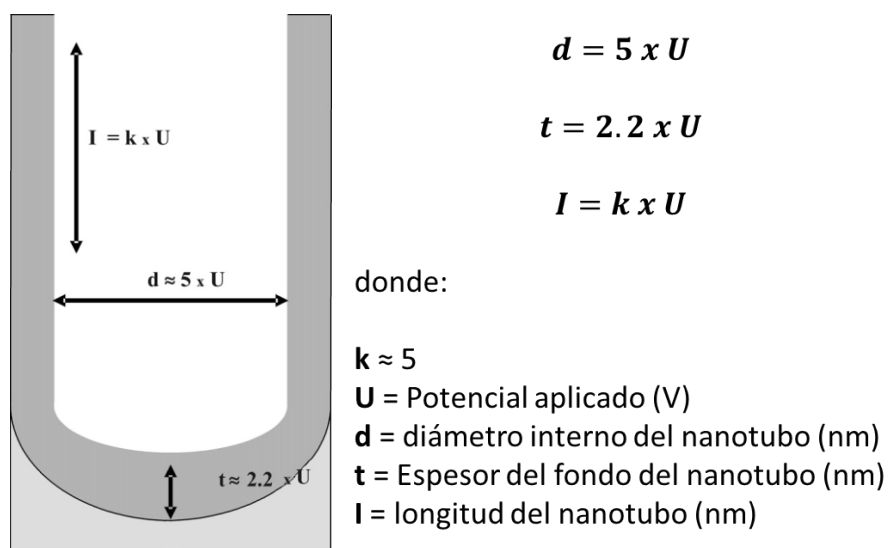


Figura 6. Expresiones empíricas para calcular el diámetro, la longitud y el espesor del fondo de los TNT-O [Adaptado de: Macak *et al.*, 2008].

3.13. Relación del espesor del TiO₂ formado por anodización con el voltaje, el tiempo y el color de los sustratos anodizados

Brunella *et al.* (2007) y Diamanti *et al.* (2013) sugieren que existe una relación directa entre el espesor de la capa de TiO₂ y el color de los sustratos anodizados, de tal forma que, a espesores muy grandes se pierde el efecto de interferencia junto con el color de los sustratos, mostrando entonces superficies grises. Diamanti *et al.* (2013) sugieren que solo en algunas circunstancias el color gris podría deberse a que ocurrió una cristalización del óxido, lo que impidió la interferencia y, por lo tanto, la observación del color. En contraste, en Titanium information (2011) (artículo en línea que trata sobre la anodización del Ti) se indica que los óxidos que presentan una superficie de color gris; similar a la del óxido obtenido de forma natural (por pasivación), son característicos de la formación de una capa delgada y que, por otro lado, al incrementarse el espesor de la capa de TiO₂ se produce un espectro de color similar al de un arcoíris.

Por otra parte, Diamanti y Pedferri (2007) reportaron que el color de los sustratos anodizados cambia en función del espesor de la capa de TiO₂ y por lo tanto del voltaje aplicado y que, para potenciales bajos (1-130 V) el espesor de la capa de óxido alcanza aproximadamente de 3 a 100 nm. En este mismo sentido, en Titanium information (2011) se estableció que el espesor de la capa de óxido se incrementa en relación al voltaje aplicado y que puede variar de 50 a 100 nm generando un cambio de color de la superficie. Más allá, Diamanti *et al.* (2013) establecen que el proceso de anodización en general, produce una capa de óxido con un espesor en el rango de 10 nm a unos cuantos micrómetros. Por su parte, con base en resultados provenientes de SEM, Macak *et al.* (2008) reportaron que el espesor de la capa de TiO₂ superó los 500 nm después de 30 min de anodización a 20 V en un electrolito orgánico a base de agua, glicerol y NH₄F (0.27 M).

De manera particular, Diamanti *et al.* (2013) realizaron experimentos de anodización en un electrolito de ácido sulfúrico y encontraron una relación lineal de anodización entre el voltaje aplicado y el espesor de la capa de TiO₂ como función de la concentración del ácido (0.05, 0.25 y 0.5 M). Dicha relación se calculó por regresión lineal de datos experimentales y el resultado fue de 2.0 ± 0.2 nm/V con coeficientes de correlación mayores que 0.997 como se muestra en la **Figura 7**. Por otro lado, Macak *et al.* (2008) realizaron experimentos de anodización en un electrolito orgánico; estableciendo en un gráfico la dependencia del espesor de la capa tubular de TiO₂ y el diámetro de los TNT, en función del voltaje aplicado. Así, en la **Figura 8** se observa que el espesor aumenta linealmente al incrementarse el voltaje hasta 20 V, y para potenciales superiores alcanza un espesor límite que se mantiene aproximadamente constante [Macak *et al.*, 2008]. Este comportamiento se atribuyó a un adelgazamiento

significativo de las paredes de los TNT; lo cual se debió a la disolución química del óxido al aumentar el tiempo de anodización [Yasuda y Schmuki, 2007].

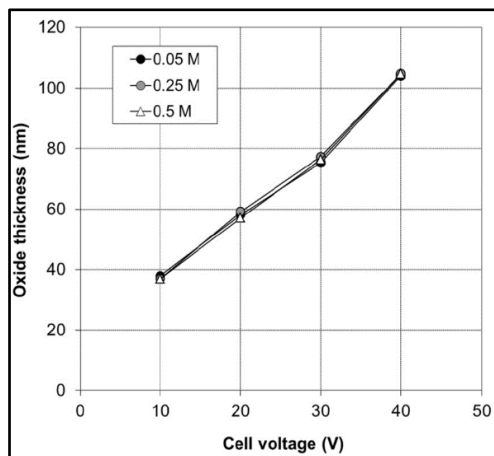


Figura 7. Espesores de la capa de TiO_2 (eje Y) como una función del voltaje de anodización (eje X) y de la concentración del electrolito de H_2SO_4 [Diamanti *et al.*, 2013].

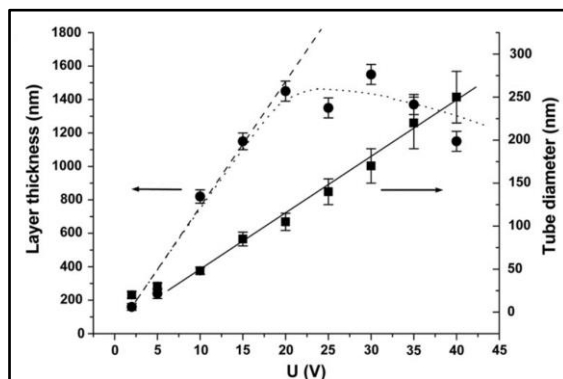


Figura 8. Espesores (eje Y izquierdo) y diámetros (eje Y derecho) de la capa tubular de TiO_2 en función del voltaje de anodización (eje X) en un electrolito orgánico conteniendo agua/glicerol/ $0.27 \text{ M NH}_4\text{F}$ [Macak *et al.*, 2008].

En otro sentido, Bestetti *et al.* (2007) al llevar a cabo experimentos de anodización de Ti a 20 V en un electrolito ácido ($1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ y 0.15% en peso de HF), establecieron que existió una dependencia del espesor de la capa de TiO_2 en función de la duración de anodización como se observa en la **Figura 9**. Bestetti *et al.* (2007) y Macak *et al.* (2008) reportaron que el espesor de la capa tubular de TiO_2 (proveniente de la anodización en un electrolito orgánico) se incrementa con el tiempo de anodización hasta que ocurre la repasivación⁸ como se muestra en la **Figura 10**. Así,

⁸ La repasivación es el punto en el cual la velocidad de formación del TiO_2 (r_{fe}), también llamada velocidad de oxidación electroquímica es igual a la velocidad de disolución química (r_{dq}) de la capa de TiO_2 formada, en otras palabras, es cuando el espesor de la capa tubular de TiO_2 alcanza un valor límite

en esta figura se observa que el espesor se incrementa hasta alcanzar un valor estable aproximado de 2.2 μm después de 8 h e incluso al prolongar el tiempo de anodización hasta 15 h ya no existe un incremento significativo del espesor. De manera particular, Berger *et al.* (2009) llevaron a cabo experimentos de anodización de Ti a 20 V en un electrolito orgánico a base de glicerol de alta pureza (99.5%) y NH_4F a diferentes concentraciones. Posteriormente, los sustratos anodizados fueron analizados por SEM y los valores de los espesores se graficaron en función del tiempo de anodización y de la concentración de NH_4F . Los resultados mostraron que el espesor se incrementó con el aumento en el tiempo de anodización. Así, a los 60 min de anodización, en el electrolito con 0.35 M y 0.175 M de NH_4F el espesor de la capa de TiO_2 alcanzó 1150 nm y 800 nm, respectivamente.

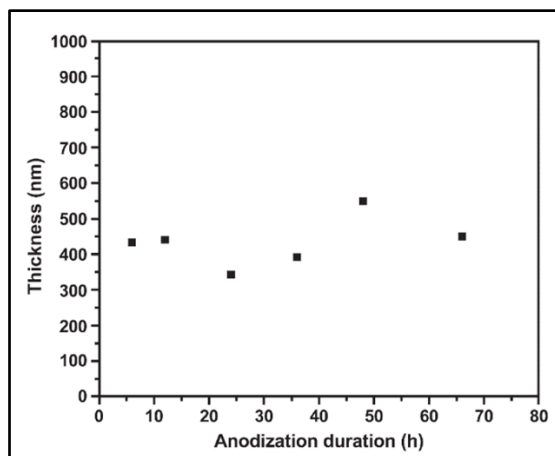


Figura 9. Espesores de la capa porosa de TiO_2 (eje Y, provenientes del SEM) obtenidos por anodización a 20 V en un electrolito ácido conteniendo 1 M H_2SO_4 y 0.15% en peso de HF como función del tiempo de anodización (eje X) [Bestetti *et al.*, 2007].

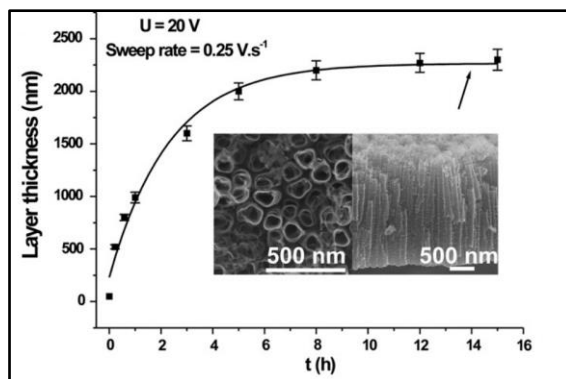


Figura 10. Espesores de la capa tubular TiO_2 (eje Y, obtenidos de las imágenes en sección transversal del SEM) en función del tiempo de anodización (eje X) a 20 V en un electrolito orgánico conteniendo agua/glicerol/0.27 M NH_4F [Macak *et al.*, 2008].

que indica el punto de saturación de la formación de TiO_2 , así como el establecimiento de la morfología final de los TNT [Mohapatra *et al.*, 2007].

4. OBJETIVOS

4.1. Objetivo general

Evaluar la degradación de bisfenol A y nonilfenol presentes en el agua de rechazo de una membrana de nanofiltración mediante un proceso fotocatalítico con nanotubos de TiO_2 .

4.2. Objetivos específicos

- ✓ Obtener nanotubos de TiO_2 por el método de oxidación anódica en un electrolito ácido y un electrolito orgánico.
- ✓ Evaluar el efecto de la concentración de naranja de metilo y del pH inicial sobre la actividad fotocatalítica de los nanotubos de TiO_2 .
- ✓ Relacionar las propiedades superficiales, químicas y estructurales de los TNT con los resultados de actividad fotocatalítica.
- ✓ Evaluar el efecto de la matriz que compone un agua de rechazo sobre la degradación de bisfenol A y nonilfenol empleando al fotocatalizador que mostró la mejor actividad.

5. HIPÓTESIS

La fotocatalisis heterogénea tiene la capacidad de degradar compuestos orgánicos recalcitrantes contenidos en matrices acuosas de composición compleja, así, un alto porcentaje de degradación de nonilfenol y bisfenol A contenidos en el rechazo de un sistema de membranas de nanofiltración se podría alcanzar si se aplica el proceso de fotocatalisis heterogénea con nanotubos de TiO_2 los cuales proveen gran área superficial.

6. JUSTIFICACIÓN

La degradación fotocatalítica de CE presentes en el rechazo de un proceso de membranas es un tema relevante debido a que pocos grupos en el mundo lo han abordado y la información es escasa. Esencialmente no se cuenta con estudios previos a cerca de la degradación de bisfenol A y nonilfenol con nanotubos de TiO_2 . Por otro lado, la obtención de los nanotubos de TiO_2 soportados sobre titanio (TNT/Ti) resulta atractiva ya que la oxidación anódica, a diferencia de otros métodos de síntesis, es altamente reproducible y no requiere de un largo tiempo de preparación del fotocatalizador ni de reactivos costosos.

Más allá de lo anterior, el estudio de degradación fotocatalítica representa un reto sobresaliente para la ingeniería ambiental debido al número y concentración de sustancias inhibitoras de la fotocatálisis que se encuentran en el agua de rechazo. Por lo tanto, los resultados de este estudio permitirán entender el comportamiento de los fotocatalizadores a base de TNT/Ti en una matriz compleja bajo condiciones específicas de la reacción. Así como, analizar la relación existente entre la eficiencia de degradación de los contaminantes emergentes y el contenido de sustancias interferentes. Así mismo, estos resultados serán de gran utilidad para la comprensión de estos sistemas de reacción y para el diseño de mejores fotocatalizadores para el tratamiento de agua.

7. ALCANCES

- ✓ El proceso fotocatalítico se evaluará solamente a escala laboratorio.
- ✓ Se empleará una fuente de radiación UV de 254 nm para activar al fotocatalizador.
- ✓ El agua de rechazo se obtendrá en el laboratorio haciendo pasar agua cruda⁹ de manantial por una membrana plana de nanofiltración (NF90, Dow Filmtec).

⁹ Agua sin un tratamiento previo.

8. METODOLOGÍA

En este capítulo se describe cada una de las etapas de la **Figura 11**, la cual representa de forma secuencial el procedimiento experimental llevado a cabo en esta investigación.

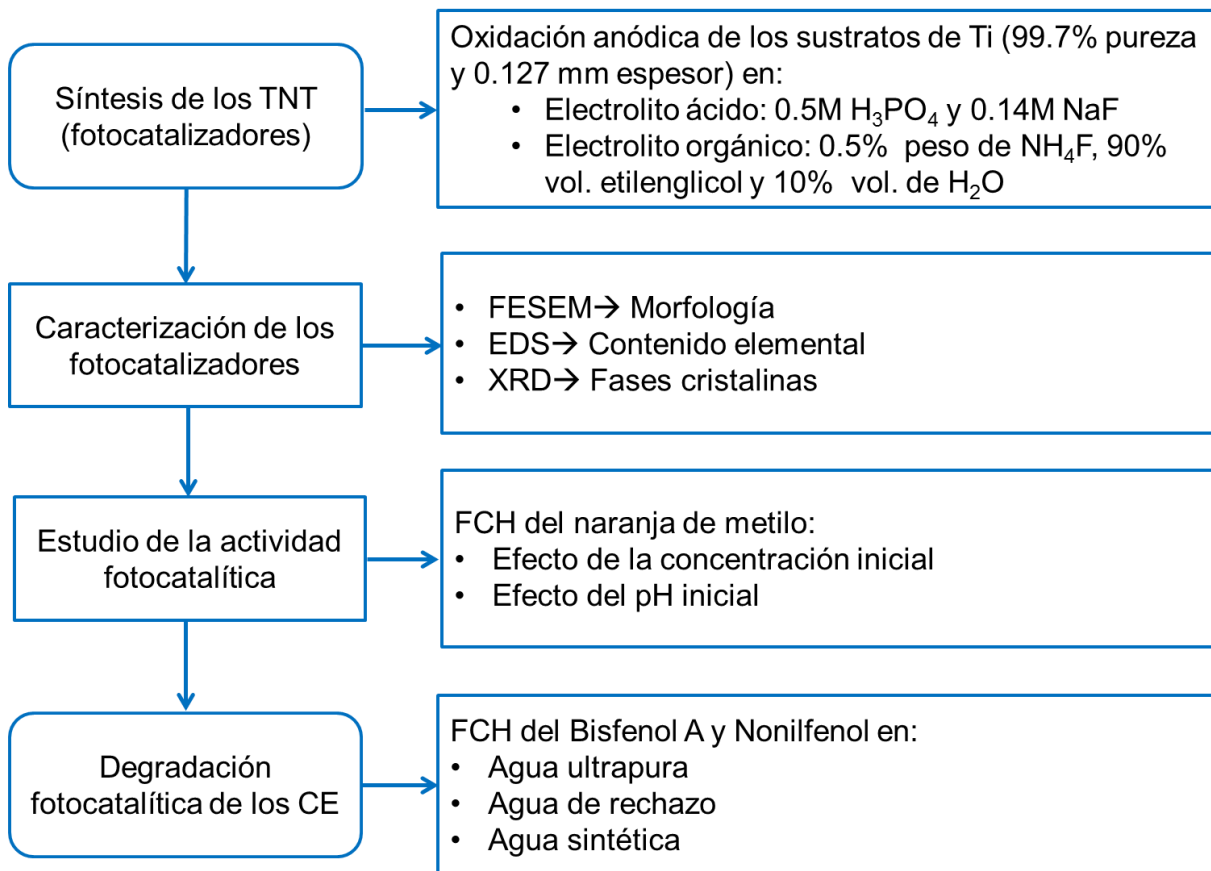


Figura 11. Diagrama de flujo experimental.

8.1. Solventes, reactivos y soluciones

8.1.1. Solventes

8.1.1.1. *Agua ultrapura (H₂O, resistividad= 18.2 MΩ·cm a 25°C y COT ≤ 5 µg/L)*

El agua es el solvente universal y tiene una densidad de 1 g/cm³, un punto de fusión de 0°C, punto de ebullición de 100°C y peso molecular de 18.02 g/mol. El agua ultrapura o desionizada tiene valores típicos de resistividad de 18.2 MΩ·cm, o bien, de conductividad igual a 0.055 µS/cm. La desionización del agua tiene como función principal eliminar los iones que pueden causar interferencias en el desarrollo de los experimentos.

Por lo anterior, el agua ultrapura se utilizó con la finalidad de reducir posibles alteraciones en los procedimientos experimentales, para esto, el agua se usó inmediatamente después de ser obtenida del sistema de purificación.

8.1.1.2. *Acetona (C₃H₆O, J. T. Baker, 99.99%)*

Se utilizó acetona grado HPLC en la etapa de extracción y elución de los CE y también como medio de limpieza de los sustratos de Ti para remover residuos de grasa y otros residuos orgánicos adheridos en la superficie de los sustratos. Este solvente es un líquido incoloro e inflamable, soluble en agua y en otros solventes orgánicos, de olor característico, con punto de fusión de -95°C, punto de ebullición de 56°C, densidad de 0.80 g/cm³ y peso molecular de 58.08 g/mol.

8.1.1.3. *Iso-propanol (C₃H₈O, J. T. Baker)*

Se utilizó *iso*-propanol grado analítico como medio de limpieza para remover grasa y otros residuos orgánicos de la superficie de los sustratos de Ti. Este solvente es un líquido incoloro, inflamable, soluble en agua y en otros solventes orgánicos e insoluble en soluciones salinas, tiene punto de fusión de -89°C, punto de ebullición de 83°C, densidad de 0.79 g/cm³ y peso molecular de 60.10 g/mol.

8.1.1.4. *Metanol (CH₄O, J. T. Baker, 99.97%)*

Se utilizó metanol grado HPLC como disolvente en la preparación de las soluciones madre de BPA y NF (Sección 8.1.3.8 y 8.1.3.9), así como medio de limpieza para remover grasa y otros residuos orgánicos de la superficie de los sustratos de Ti.

Este solvente es un líquido incoloro altamente inflamable y de olor característico, es miscible en agua, tiene punto de fusión de -94°C , punto de ebullición de 65°C , densidad de 0.79 g/cm^3 y peso molecular de 32 g/mol .

8.1.1.5. Nitrógeno gas (N_2 , Sigma-Aldrich, 99.998 %)

Se utilizó nitrógeno de ultra alta pureza como medio de evaporación en la etapa de derivatización de los CE. El nitrógeno tiene punto de fusión de -210 C , punto de ebullición de -196°C y densidad de 0.0013 g/cm^3 a 0°C y 1 atmósfera de presión.

8.1.2. Reactivos

8.1.2.1. Ácido Hidrofluorhídrico (HF , Sigma- Aldrich, 48% en peso en agua)

El ácido hidrofluorhídrico de grado analítico se utilizó en solución para ataque químico de los sustratos de Ti, tiene punto de fusión de -83 C , punto de ebullición de -20°C , densidad de 1.15 g/cm^3 a 25°C y peso molecular de 20.01 g/mol . Su solubilidad en agua a 20°C es mayor a 70 g/100 mL y su pKa es igual a 3.19.

8.1.2.2. Ácido nítrico (HNO_3 , J. T. Baker, 65.1%)

El ácido nítrico de grado analítico se utilizó en solución para ataque químico de los sustratos de Ti, tiene punto de fusión de -42°C , punto de ebullición de 121°C , densidad de 1.51 g/cm^3 y peso molecular de 63.01 g/mol . Este ácido es soluble en agua en cualquier proporción y cantidad y tiene un alto poder corrosivo.

8.1.2.3. Ácido orto-fosfórico (H_3PO_4 , J. T. Baker, 85.7% en agua)

El ácido *orto*-fosfórico grado reactivo se utilizó como electrolito soporte en la preparación del electrolito ácido (Sección 8.1.3.5). Este compuesto tiene densidad de 1.69 g/cm^3 , punto de fusión de 42°C , punto de ebullición de 158°C , peso molecular de 98 g/mol y es altamente soluble en agua. El H_3PO_4 es un ácido triprótico lo que le permite disociarse en agua hasta tres veces, liberando un protón en cada vez.

8.1.2.4. Ácido sulfúrico (H_2SO_4 , Sigma-Aldrich)

El ácido sulfúrico concentrado se preparó en una concentración 1M para lo cual se aforó en un matraz volumétrico con agua ultrapura. La solución 1M de H_2SO_4 se utilizó para ajustar pH.

8.1.2.5. **Bisfenol A ($C_{15}H_{16}O_2$, Sigma-Aldrich, 99%)**

El bisfenol A es un compuesto industrial muy utilizado en la fabricación de polímeros policarbonados, tiene un pka igual a 9.6, densidad de 1.20 g/cm^3 , punto de fusión de 157°C , punto de ebullición de 220°C , peso molecular de 228.29 g/mol y su solubilidad en agua es igual a 120 mg/L (0.525 mmoles/L) a $25\text{-}30^\circ\text{C}$ y $\text{pH}=7$ [Birkett *et al.*, 2003]. Este compuesto se utilizó tal como se recibió, en la preparación de la solución madre de bisfenol A (Sección 8.1.3.8).

8.1.2.6. **Carbonato de calcio (CaCO_3 , J. T. Baker, 100%)**

Se utilizó carbonato de calcio grado analítico en la preparación del agua carbonatada. El CaCO_3 es un polvo blanco e inodoro con un peso molecular de 100.01 g/mol y densidad de $2,711 \text{ g/cm}^3$. Su solubilidad en agua es de 13 mg/L a 25°C .

8.1.2.7. **Carbonato de magnesio ($4\text{MgCO}_3\cdot\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Química dinámica)**

Se utilizó carbonato de magnesio grado analítico en la preparación del agua carbonatada (Sección 8.1.3.3). El carbonato de magnesio en su forma hidratada ($4\text{MgCO}_3\cdot\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) también llamada *dippingita* tiene un peso molecular de 485.69 g/mol . La solubilidad en agua del carbonato de magnesio anhidro (MgCO_3) es de 106 mg/L y es insoluble en acetona y amoníaco. Por su parte, el carbonato de magnesio *penta*-hidratado ($4\text{MgCO}_3\cdot\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) es medianamente soluble en agua y altamente soluble en ácido.

8.1.2.8. **Etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, Sigma-Aldrich anhydrous, 99.8%)**

El etilenglicol es un disolvente orgánico que se empleó como electrolito soporte en la preparación del electrolito orgánico (Sección 8.1.3.6). Este disolvente es miscible en agua en cualquier proporción, tiene densidad de 1.12 g/cm^3 , punto de fusión de -13°C , punto de ebullición de 197°C y peso molecular de 62.07 g/mol .

8.1.2.9. **Fluoruro de amonio (NH_4F , Sigma-Aldrich, 98%)**

El fluoruro de amonio se empleó en la preparación del electrolito orgánico (Sección 8.1.3.6), tiene densidad de 1.01 g/cm^3 y peso molecular de 37.04 g/mol . Este compuesto es una sal corrosiva que ataca al vidrio y a los metales y es muy soluble en agua.

8.1.2.10. *Fluoruro de sodio (NaF, J. T. Baker, 99%)*

El fluoruro de sodio se utilizó en la preparación del electrolito ácido (Sección 8.1.3.5), tiene punto de fusión de 993°C, punto de ebullición de 1704°C, densidad de 2.56 g/cm³ y peso molecular de 41.99 g/mol. Esta sal reacciona en contacto con los ácidos fuertes descomponiéndose en fluoruro de hidrógeno (precursor del ácido fluorhídrico).

8.1.2.11. *Hidróxido de sodio (NaOH, J. T. Baker)*

El hidróxido de sodio se preparó en concentración 1M para lo cual se aforó en un matraz volumétrico con agua ultrapura. La solución 1M de NaOH se utilizó para ajustar pH.

8.1.2.12. *Naranja de metilo (C₁₄H₁₄N₃NaO₃S, HYCEL, 85%)*

Se utilizó naranja de metilo grado analítico como molécula modelo (**Figura 12**) para medir la actividad fotocatalítica de los TNT. El naranja de metilo se preparó en solución acuosa a diferentes concentraciones a partir de una solución madre de 10 mg/L equivalentes a 0.030 mmoles/L (Sección 8.1.3.7), para lo cual se aforó en matraces volumétricos con agua ultrapura y los cuales se agitaron durante 10 min. Este compuesto tiene un peso molecular de 327.33 g/mol, una solubilidad en agua de 5 g/L (0.1 M) a 20-25°C y pH= 6.5.

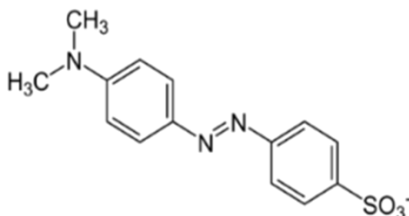


Figura 12. Molécula de naranja de metilo (PM = 327.33 g/mol).

8.1.2.13. *Nonilfenol (C₁₅H₂₄O, Sigma-Aldrich)*

El nonilfenol es un metabolito del grupo de los alquilfenoles oxietilenados que son una clase de surfactantes no iónicos muy utilizados en la industria química pero principalmente en la elaboración de productos de limpieza [Marranquiel, 2004]. El nonilfenol tiene un pka igual a 10.28, densidad de 0.945 g/cm³, punto de fusión de 2°C, punto de ebullición de 295°C, peso molecular de 220.35 g/mol y su solubilidad en agua es igual a 5.4 mg/L (0.024 mmoles/L) a 25-30°C [Birkett *et al.*, 2003; Stackelberg *et al.*, 2007]. Este compuesto se utilizó tal como se recibió, en la preparación de la solución madre de nonilfenol (Sección 8.1.3.9).

8.1.3. Soluciones

8.1.3.1. *Agua ultrapura fortificada (H₂O, DQO= 12 mg/L y pH= 6)*

El agua ultrapura fortificada resultó al mezclar la solución stock de BPA y de NF (Secciones 8.1.3.10 y 8.1.3.11) en una relación volumétrica 1:1 y presentó las siguientes características fisicoquímicas: pH= 6, Temperatura= 22 °C y DQO= 12 mg/L. Previo a su uso en las reacciones de degradación fotocatalítica, al agua ultrapura fortificada, así como a las soluciones stock de BPA y de NF, se les midió su estabilidad a 4 °C durante 7 días consecutivos mediante el monitoreo de la DQO.

8.1.3.2. *Agua de rechazo (H₂O, conductividad= 914 µS/cm a 21°C y pH= 8)*

El agua de rechazo con las siguientes características fisicoquímicas: pH= 8.1, conductividad= 914 µS/cm a 21.2°C, SDT= 492 mg/L, DQO= 8 mg/L, COT= 19 mg/L, dureza total= 125 mg CaCO₃/L y dureza de Ca= 75 mg CaCO₃/L, se obtuvo en el laboratorio a través del módulo de pruebas de membranas planas (SEPA CF OSMONICS®) como se describe posteriormente en la sección 8.2.2.11. Esta agua fue almacenada en un cuarto frío a 4 °C y llevada a temperatura ambiente antes de usarse. Subsecuentemente, esta agua se dopó con las soluciones madre de BPA y de NF a una concentración de 1 mg/L y se agitó durante 10 minutos. Las características fisicoquímicas del agua de rechazo fortificada fueron las siguientes: pH= 8.3, conductividad= 956 µS/cm a 21.7°C, SDT= 499 mg/L, DQO= 13 mg/L y COT= 144 mg/L.

8.1.3.3. *Agua carbonatada (H₂O, dureza total= 119 mg CaCO₃/L)*

Debido a que una alta concentración de sales o iones inorgánicos (como es el caso de un agua de rechazo) reduce la η_d de los CE, se preparó un agua carbonatada con el fin de estudiar el efecto de los carbonatos¹⁰. La preparación del agua carbonatada consistió en disolver en agua ultrapura sales de carbonato de calcio (CaCO₃) y de magnesio (4MgCO₃·Mg(OH)₂·5H₂O) tratando de emular la dureza total del agua de rechazo obtenida en el laboratorio. Esta agua fue almacenada en un cuarto frío a 4 °C y llevada a temperatura ambiente antes de usarse.

¹⁰ La presencia de iones inorgánicos como los carbonatos (CO₃²⁻) y bicarbonatos (HCO₃⁻) puede inhibir la fotoactividad del TiO₂ [Meng *et al.*, 2010].

8.1.3.4. Agua sintética (H_2O , conductividad= 101 $\mu S/cm$ a 20 °C y pH= 7.4)

El agua sintética se preparó siguiendo la metodología descrita por Klamerth *et al.* (2009) y Klamerth *et al.* (2010), la cual se basa en la adición de sales para aportación de dureza y como fuente de materia orgánica utiliza el metanol empleado como disolvente en la solución madre de los CE. La preparación del agua sintética consistió en agregar al agua carbonatada 1 mg/L (1000 $\mu g/L$) de los CE previamente disueltos en metanol. Así, el agua sintética presentó las siguientes características: dureza total= 119 mg $CaCO_3/L$, pH= 7.4, conductividad= 100.5 $\mu S/cm$ a 20.3 °C, SDT= 53.6 mg/L, COT= 58 mg/L y DQO= 13 mg/L.

8.1.3.5. Electrolito ácido

El electrolito ácido se preparó en concentración 0.5 M de H_3PO_4 y 0.14 M de NaF para lo cual se aforó en un matraz con agua ultrapura y se agitó vigorosamente hasta obtener una mezcla homogénea. La solución electrolítica tuvo un pH = 1, conductividad = 23,100 $\mu S/cm$ a 20°C y SDT = 15,140 mg/L. La solución electrolítica se almacenó en un frasco de vidrio ámbar debidamente etiquetado a temperatura ambiente.

8.1.3.6. Electrolito orgánico

El electrolito orgánico se preparó con una composición en peso igual a 0.5% de NH_4F (0.013 M) en relación a un volumen de 1 L conteniendo 90% de etilenglicol y 10% de agua ultrapura y después se agitó vigorosamente hasta obtener una mezcla homogénea. La solución electrolítica tuvo un pH = 7, conductividad = 1,130 $\mu S/cm$ a 25°C y SDT = 562 mg/L. La solución electrolítica se almacenó en un frasco de vidrio ámbar debidamente etiquetado a temperatura ambiente.

8.1.3.7. Solución madre de naranja de metilo (NM)

Se preparó una solución madre de NM a una concentración de 10 mg/L a partir de la cual se prepararon las disoluciones acuosas empleadas para: (1) medir la longitud de onda de máxima absorción de luz, (2) en la elaboración de la curva de calibración y (3) en los experimentos para medir el efecto de la concentración inicial de NM. La solución madre se agitó magnéticamente durante 1 h a temperatura ambiente con el propósito de disolver por completo al NM y así evitar lecturas erróneas en las medidas de absorbancia por espectrofotometría. Esta solución se almacenó en un frasco de vidrio ámbar debidamente etiquetado, a temperatura ambiente.

8.1.3.8. Solución madre de bisfenol A (BPA)

Se preparó una solución madre de BPA con una concentración de 10,000 mg/L, para lo cual se aforó con metanol en un matraz volumétrico y se agitó vigorosamente. Posteriormente se almacenó en un frasco de vidrio ámbar debidamente etiquetado y se guardó en el congelador. Esta solución se utilizó en la preparación de la solución stock de BPA.

8.1.3.9. Solución madre de nonilfenol (NF)

Se preparó una solución madre de NF con una concentración de 10,000 mg/L, para lo cual se aforó con metanol en un matraz volumétrico y se agitó vigorosamente. Posteriormente se almacenó en un frasco de vidrio ámbar debidamente etiquetado y se guardó en el congelador. Esta solución se utilizó en la preparación de la solución stock de NF.

8.1.3.10. Solución stock de BPA (DQO= 13 mg/L)

A partir de la solución madre de BPA se preparó una solución acuosa con una concentración de 1 mg/L a la cual llamamos solución stock. Esta solución se utilizó en la preparación del agua ultrapura fortificada. La solución stock se almacenó en un frasco de vidrio ámbar debidamente etiquetado y se guardó en el refrigerador a 4 °C. La estabilidad del BPA en solución acuosa se midió durante 7 días consecutivos mediante el monitoreo de la DQO.

8.1.3.11. Solución stock de NF (DQO= 13 mg/L)

A partir de la solución madre de NF se preparó una solución acuosa (stock) con una concentración de 1 mg/L, la cual se utilizó en la preparación del agua ultrapura fortificada. Esta solución se almacenó en un frasco de vidrio ámbar debidamente etiquetado y se guardó en el refrigerador a 4 °C. La estabilidad del NF en solución acuosa se midió durante 7 días consecutivos mediante el monitoreo de la DQO.

8.2. Materiales y equipos

8.2.1. Materiales

8.2.1.1. Fases de extracción (*Strata, Phenomenex*)

Se utilizaron fases de extracción C18 (200 mg) de la marca Strata adquiridas de Phenomenex con las siguientes características: Analitos objetivo: Hidrofóbicos que presentan ligeros atributos polares, Tipo de sorbente= a base de sílice; este sorbente presenta selectividad hidrofóbica moderada con una ligera selectividad polar debido a los grupos silanol activos, Área superficial= 500 m²/g y Carga de carbón= 17%.

Estas fases se utilizaron para la extracción en fase sólida de los CE contenidos en el agua ultrapura fortificada.

8.2.1.2. Láminas de Titanio (*Ti, Sigma-Aldrich, 99.7% de pureza y 0.127 mm de espesor*)

Láminas de Ti previamente tratadas a base de pulido con papel abrasivo, sonificado con solventes y ataque químico con ácidos se usaron como sustratos.

8.2.1.3. Papel abrasivo

Se utilizó papel abrasivo de carburo de silicio del número 400, 600, 1000 y 1200 para pulir a los sustratos de Ti.

8.2.1.4. Vidriería de laboratorio

Se utilizó vidriería común de laboratorio tal como vasos de precipitados, matraces aforados, pipetas graduadas y pasteur, etc., en la preparación y medición de soluciones, y envases y viales ámbar para el almacenamiento de las mismas.

8.2.2. Equipos

8.2.2.1. Balanza analítica (*OHAUS Analytical plus, AP 110S*)

Se utilizó una balanza analítica marca OHAUS modelo AP 110S previamente calibrada para pesar las cantidades porcentuales y molares requeridas en la preparación de las soluciones. La balanza tiene un alcance máximo de 110 g y una sensibilidad de 0.0001 g.

8.2.2.2. Bomba de aireación (Heto OC-20)

Como mecanismo de agitación de las soluciones durante el proceso fotocatalítico, se utilizó una bomba de aireación con las siguientes características: voltaje= 110 V, frecuencia= 110 Hz, potencia= 4 W, presión= 0.016 MPa (16 KPa) y velocidad de flujo máxima= 2 L de aire /min. La velocidad de flujo fue controlada con una llave de paso. El mecanismo de agitación por burbujeo se eligió con la finalidad de proteger a los sustratos de Ti de posibles desgastes y consecuente desprendimiento de los TNT, así como para mantener un nivel constante de oxígeno disuelto¹¹, el cual disminuye al incrementarse la salinidad, como es típico en un agua de rechazo de membranas. Además, en los resultados publicados por Sohn *et al.* (2008) se observó que la adición de O₂ mejoró la velocidad de degradación del NM, ya que es bien sabido que el OD actúa como un secuestrante de electrones, impidiendo la recombinación de pares electrón-hueco.

8.2.2.3. Conductímetro (HACH 389)

Este equipo se utilizó para medir la conductividad y los SDT de las soluciones electrolíticas, así como, para medir el cambio de dichos parámetros en el agua sintética y de rechazo durante las reacciones de degradación fotocatalítica de los CE.

8.2.2.4. Cromatógrafo de gases (GC-MS Agilent)

Para llevar a cabo las determinaciones analíticas de los CE en agua ultrapura fortificada, se utilizó un cromatógrafo de gases (HP 6890N) acoplado a un detector selectivo de masas (HP 5973N) y equipado con un sistema de inyección de muestras automático y una columna capilar de sílice fundida de 30 m (HP5-MS, 30 m x 0.25 mm y espesor de película igual a 0.25 µm).

8.2.2.5. Dispensador de agua Milli-Q (Millipore advantage A10 Q-POD)

Se utilizó un dispensador de agua Milli-Q para obtener agua ultrapura con una resistividad de 18.2 MΩ·cm a 25°C y COT ≤ 5 ppb (5 µg/L). El agua ultrapura se utilizó en la preparación de soluciones y limpieza de los materiales.

¹¹ El oxígeno disuelto (OD) al presentarse en baja concentración, es una variable que puede interferir negativamente en la eficiencia y velocidad de degradación fotocatalítica [Meng *et al.*, 2010]. El valor típico (valor de saturación) de OD en agua dulce a 25 °C y 1 atm es de aproximadamente 8.3 mg/L [Folleto informativo Oxígeno Disuelto (OD)].

8.2.2.6. *Espectrofotómetro UV-vis (HACH DR 5000)*

Se utilizó un espectrofotómetro UV-vis para medir la absorbancia de las soluciones de NM en un intervalo de longitud de onda de 200 a 700 nm y también para medir la concentración residual de COT y DQO en las diferentes matrices de agua. Este equipo fue fundamental para dar seguimiento a las reacciones de degradación.

8.2.2.7. *Fotoreactor*

Los experimentos fotocatalíticos se llevaron a cabo en un tubo de cuarzo de 30 cm de longitud y 2 cm de diámetro que fue colocado en el centro de un fotoreactor de paredes espejadas (**Figura 13a**). El fotoreactor está constituido de 3 lámparas bactericidas ($\lambda = 254$ nm) con potencia individual de 15 W y como medio de enfriamiento posee un sistema de ventilación a base de aire (**Figura 13b**).

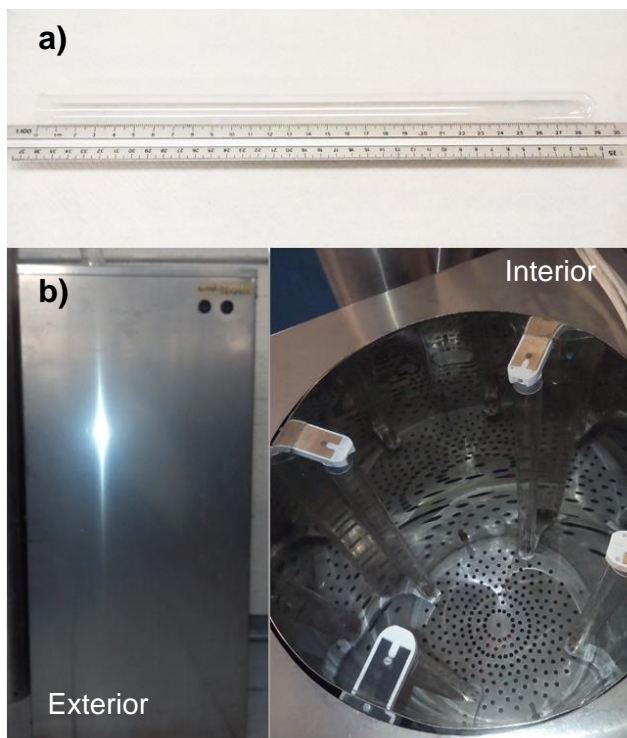


Figura 13. Equipo de reacción (a) Tubo de cuarzo y (b) Fotoreactor

8.2.2.8. *Fuente de poder (BK PRECISION 9184)*

Se utilizó una fuente de poder de la marca *BK PRECISION* para suministrar una diferencia de potencial de 20 y 30 volts a los sustratos de Ti utilizados como electrodos. Este equipo fue fundamental en la síntesis de los TNT.

8.2.2.9. Horno de calentamiento (Riossa)

Se utilizó un horno de calentamiento de la marca Riossa para secar a los sustratos anodizados en el electrolito ácido.

8.2.2.10. Limpiador ultrasónico (BRANSON 2510)

Se utilizó un limpiador ultrasónico de la marca BRANSON con ondas ultrasónicas de 100 W en el proceso de limpieza de los sustratos de Ti.

8.2.2.11. Módulo de pruebas de membrana (SEPA CF OSMONICS®)

El agua del rechazo concentrada de 5 recirculaciones se obtuvo haciendo pasar agua cruda de manantial por una membrana plana de nanofiltración (NF90, Dow Filmtec) compuesta de poliamida de películas finas, para lo cual se utilizó un módulo comercial de pruebas de membrana (**Figura 14a**) que mediante la adaptación del flujo cruzado (tangencial) habría sido capaz de simular el desempeño de la configuración tubular de las membranas de la planta piloto de *Cerro Colorado*.

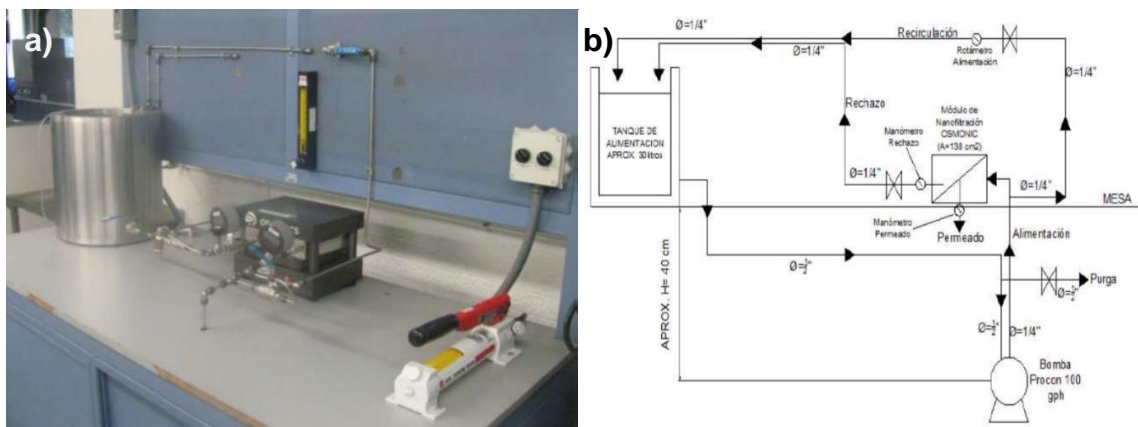


Figura 14. (a) Módulo de pruebas de membrana, SEPA CF OSMONICS® y (b) Diagrama de Flujo de Proceso del módulo de pruebas de membrana [Jiménez, 2011].

La unidad de nanofiltración fue alimentada con un flujo promedio de 0.11 L/s mediante una bomba Hydracell con capacidad para bombear 100 gal/L desde un tanque de alimentación de 20 L. El módulo de pruebas de membrana cuenta con las líneas de alimentación, permeado y rechazo y posee la versatilidad de que el rechazo puede ser recirculado al tanque de alimentación. Además de lo anterior, el módulo de prueba de membranas está equipado con dos manómetros que permiten conocer su presión de entrada y salida. La **Figura 14b** **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** representa el funcionamiento del módulo experimental de nanofiltración.

8.2.2.12. Mufla (LINDBERG 847)

Se utilizó una mufla *LINDBERG* modelo 847 a 500 °C y 550°C con velocidad de calentamiento programada a 5 °C/min y 3 °C/min para templar a los sustratos de Ti anodizados en ambos electrolitos (ácido y orgánico). De acuerdo con Asma *et al.* (2013), el proceso de templado¹² es vital para la transformación de la estructura amorfa del TiO₂ en fases cristalinas fotoactivas.

8.2.2.13. Parrilla de agitación y calentamiento (CIMEREC Barnstead, Thermolyne)

En la síntesis de los TNT se utilizó una parrilla de agitación con calentamiento, la cual tiene una velocidad de diseño igual a 1200 rpm.

8.2.2.14. Potenciómetro (HANNA Instruments, pHmeter 213)

Se utilizó un potenciómetro para medir el pH de las soluciones iniciales y durante el monitoreo de las reacciones.

8.2.2.15. Termómetro digital (HANNA Instruments)

Se empleó un termómetro digital durante el monitoreo de las reacciones.

8.2.2.16. Termo-reactor para COT (HACH DRB 200)

Se utilizó un termo-reactor con una temperatura programada a 105 °C para llevar a cabo la digestión de las reacciones de COT durante 120 min.

8.2.2.17. Termo-reactor para DQO (HACH)

Se utilizó un termo-reactor con una temperatura programada a 150 °C para llevar a cabo la digestión de las reacciones de DQO durante 120 min.

¹² El término “templado” se refiere al calentamiento y enfriamiento lento del metal o el vidrio con el propósito de eliminar las tensiones internas del material y endurecerlo.

8.3. Síntesis de los TNT (fotocatalizadores)

La síntesis de los TNT se realizó *in situ* sobre sustratos de Ti puro vía oxidación anódica en un electrolito ácido y un electrolito orgánico, los cuales fueron empleados como fotocatalizadores y los llamamos fotocatalizador ácido (TNT-A) y fotocatalizador orgánico (TNT-O), respectivamente. La elección de los electrolitos se basó en una revisión bibliográfica con el objetivo de estudiar la actividad fotocatalítica de los sustratos anodizados en soluciones de diferente naturaleza (ácida y orgánica) y seleccionar al de mayor actividad para ser usado en la degradación de los CE. Las etapas para llevar a cabo este proceso se describen a continuación y fueron adaptadas de diversos autores [Raja *et al.*, 2005; Bestetti *et al.*, 2007; Mohapatra *et al.*, 2007; Macak *et al.*, 2008, Xie y Blackwood, 2010; Hailei *et al.*, 2012 y Asma *et al.*, 2013].

8.3.1. Pre-tratamiento de los sustratos de titanio (Ti)

Con el propósito de remover de la superficie de Ti la capa pasiva de óxido formada por la exposición al ambiente, los sustratos se cortaron en tiras rectangulares y se pulieron manualmente usando papel abrasivo de carburo de silicio del número 400, 600, 1000 y 1200, como se muestra en la **Figura 15a**. Para eliminar los residuos de las partículas de carburo de silicio provenientes del papel abrasivo, así como, la grasa proveniente de la manipulación manual, los sustratos de Ti pulidos fueron sometidos a un proceso de sonicación por 15 min en acetona, *iso*-propanol, metanol y agua ultrapura sucesivamente. Posteriormente, con el propósito de eliminar los defectos superficiales causados por el papel abrasivo y formar una superficie lisa y homogénea, los sustratos de Ti sonicados fueron tratados químicamente durante 10 s con una mezcla ácida formada por HF:HNO₃:H₂O en la relación volumétrica 1:4:5 (**Figura 15b**). Enseguida, los sustratos se enjuagaron con abundante agua ultrapura y se secaron a temperatura ambiente. Finalmente, los sustratos fueron anodizados y aquellos que no fueron utilizados de forma inmediata se mantuvieron en un desecador hasta un máximo de 3 horas, ya que posterior a este tiempo es altamente probable que se forme una nueva capa pasiva de óxido de Ti.

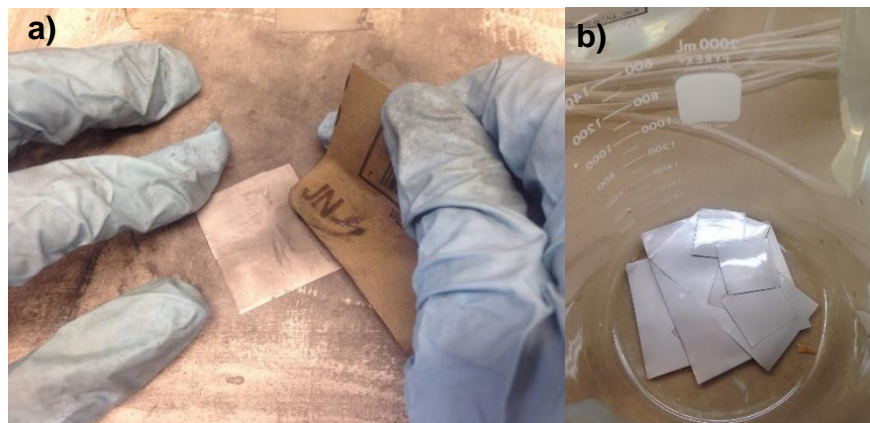


Figura 15. (a) Pulido de los sustratos de Ti y (b) Sustratos de Ti después del ataque ácido.

8.3.2. Oxidación anódica en los electrolitos ácido y orgánico

La síntesis de los TNT-A y TNT-O se realizó en una celda clásica de dos electrodos en condiciones potencioestáticas. En ambos casos los sustratos de Ti pretratados fueron usados como ánodo (dimensiones: 1.5 ± 0 cm x 2.0 ± 0.14 cm) y cátodo (dimensiones: 3 ± 0.76 cm x 3.7 ± 0.44 cm), los cuales se sumergieron en 300 mL de electrolito, el cual, durante todo el proceso de anodización permaneció bajo agitación magnética a 360 rpm. La distancia entre los electrodos fue de 3 ± 0.8 cm. En la síntesis de los TNT-A, el proceso de anodización se llevó a cabo a 20 V durante 45 min y la temperatura del electrolito se mantuvo a 23 ± 0.7 °C. En la síntesis de los TNT-O las condiciones de anodización variaron, es decir, se suministraron 30 V durante 60 min de proceso y la temperatura del electrolito permaneció a 30 ± 0.9 °C. Esta temperatura se eligió debido a que en experimentos realizados por Xie y Blackwood (2010) se encontró que la formación de TNT en un electrolito de etilenglicol, NH_4F y agua, solamente ocurre por debajo de los 30 °C. En la **Figura 16** se muestra la configuración de la celda potencioestática para la síntesis de los TNT.

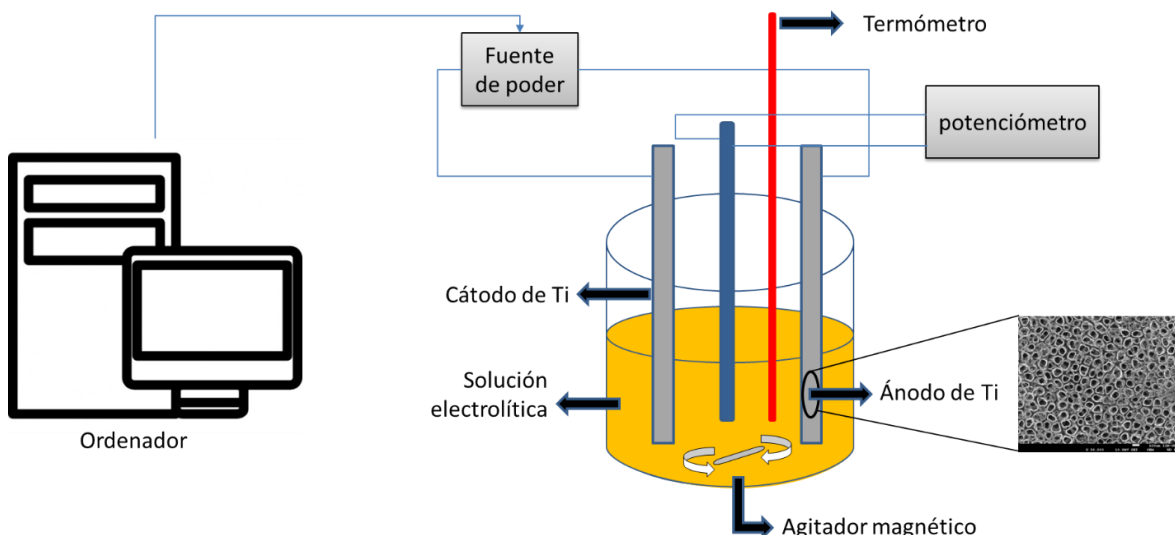


Figura 16. Arreglo experimental para la síntesis de TNT - Proceso de oxidación anódica [Elaborado por el autor].

8.3.3. Post-tratamiento de los sustratos de Ti anodizados

Posterior a la etapa de síntesis los sustratos anodizados se enjuagaron con agua ultrapura con el propósito de remover de su superficie los iones ocluidos provenientes de las soluciones electrolíticas. Los sustratos anodizados en medio ácido se secaron en el horno de calentamiento a 100 °C por 13 horas y, subsecuentemente, se sometieron a un tratamiento térmico en la mufla a 500 °C en aire, por 3 horas con una velocidad de calentamiento programada a 5 °C/min. En el caso de los sustratos anodizados en medio orgánico, el proceso de secado se llevó a cabo a temperatura ambiente en un tiempo aproximado de 15 min y el tratamiento térmico se realizó a 550 °C en aire, por 2 horas con una velocidad de calentamiento programada a 3 °C/min. En ambos casos los sustratos anodizados fueron enfriados a temperatura ambiente.

8.4. Caracterización de los sustratos de Ti anodizados (TNT)

Los sustratos de Ti anodizados, empleados como fotocatalizadores, fueron caracterizados en términos de su estructura, composición elemental y cristalinidad mediante las siguientes técnicas instrumentales de caracterización de materiales:

8.4.1. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)

Con el propósito de conocer la morfología superficial y el tamaño de las estructuras obtenidas, se empleó la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido de

Emisión de Campo (FESEM, por sus siglas en inglés *Field Emission Scanning Electron Microscopy*). Para esto, previo a su análisis los sustratos de Ti se fijaron con cinta de carbono sobre un portamuestras y posteriormente se observaron con un microscopio JEOL modelo JSM-7600F con resolución máxima de 5 nm operando con un voltaje de aceleración de 1 a 30 Kv, mediante el cual se obtuvieron micrografías a diferentes magnificaciones: 2,500X, 5,000X, 10,000X, 25,000X, 50,000X, 100,000X, 200,000X y 250,000X.

8.4.2. Espectroscopia dispersiva de energía (EDS)

Paralelamente al análisis FESEM y con el propósito de conocer el contenido elemental de la superficie de los sustratos de Ti anodizados, se realizó un análisis de Espectroscopia Dispersiva de Energía (EDS, por sus siglas en inglés *Energy Dispersive Spectroscopy*) en diferentes zonas de las muestras. Este análisis también proporcionó información semicuantitativa acerca del porcentaje atómico y en peso de cada elemento involucrado. Los espectros se obtuvieron bajo condiciones de vacío con una resolución de 137 eV por el método SAFT, mediante una sonda marca OXFORD modelo INCAX-ACT acoplada al microscopio electrónico de barrido.

8.4.3. Difracción de rayos X (XRD)

De acuerdo con Hailei *et al.* (2012) las fases cristalinas de los fotocatalizadores de TiO₂ y su composición, tienen un papel importante en la degradación de contaminantes. Así, las fases cristalinas de los TNT fueron verificadas por la técnica de Difracción de Rayos X (XRD, por sus siglas en inglés *X-Ray Diffraction Diffractometer*). Este análisis también permitió determinar la composición de las fases mediante un análisis semicuantitativo e indirectamente se pudo calcular el tamaño aproximado de los cristales usando la ecuación de Debye-Scherrer [Hamadianian *et al.*, 2009; Shuxi *et al.*, 2010; Klimova, 2015]:

$$D = \frac{K*\lambda}{\beta*Cos \theta} \dots\dots\dots(5)$$

Donde:

D= Tamaño de cristalita o diámetro del cristal (nm).

K= Factor de forma (constante del equipo igual a 0.9).

λ = Longitud de onda de rayos X igual a 1.5406 Å.

β = $B - b$ (radianes); donde B , es igual al ancho de pico a media altura (FWHM) y b , es el ancho de pico del equipo igual a 0.12.

θ = Valor del ángulo de difracción de los picos de difracción más intensos o ángulo de Bragg (grados).

El instrumento de caracterización fue un difractómetro de polvos Bruker D8 Advance de configuración theta-2 theta, con geometría Bragg-Bretano y detector LinxEye. Los difractogramas fueron obtenidos en una ventana de análisis de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ usando radiación de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), con una potencia del tubo generador de rayos X de 30 Kv y 30 mA, con un incremento en 2 theta de 0.02 grados y una velocidad de 0.6 segundos/paso. Para identificar las fases presentes en la muestra se utilizó la base de datos Powder Diffraction File (PDF-2) del International Center for Diffraction Data (ICDD) del Joint Committee Powder Diffraction Standards (JCPDS).

8.5. Estudio de la actividad fotocatalítica de los TNT

Con el propósito de evaluar la actividad fotocatalítica de los TNT y determinar las condiciones óptimas de operación, se eligió al NM como molécula modelo para su degradación. La η_d fotocatalítica del NM usando los TNT-A y los TNT-O fue comparada con la eficiencia obtenida por fotólisis¹³. Los ensayos de actividad fotocatalítica se realizaron para diferentes concentraciones iniciales y se midió el efecto del pH para la concentración inicial más alta. Por su parte, los ensayos de fotólisis se realizaron para la concentración inicial más alta al pH natural.

Estos experimentos se llevaron a cabo en un reactor por lotes (batch) a condiciones normales de temperatura y presión (20-25°C y 1 atm), siguiendo los pasos que se describen a continuación.

8.5.1. Determinación de la máxima absorción de luz del NM al pH natural

A partir de la solución madre de NM con una concentración de 10 mg/L (0.030 mmoles/L), se prepararon disoluciones acuosas sin ajuste de pH para obtener concentraciones de 8, 6, 4, 2, 1 y 0.5 mg/L equivalentes a 0.024, 0.018, 0.012, 0.006, 0.003 y 0.001 mmoles/L (Sección 8.1.2.12). Para cada concentración se realizó un barrido espectral en un intervalo de 200 a 700 nm y se estableció en un gráfico la longitud de onda a la cual el NM absorbe la mayor cantidad de luz (λ_{max}).

8.5.2. Preparación de la curva de calibración

Previo a los ensayos de actividad fotocatalítica se generó una curva de calibración para diferentes concentraciones de NM a pH natural. Para esto, se construyó un gráfico con valores de concentración contra absorbancia en los ejes X y

¹³ El proceso de fotólisis se aplicó como blanco en el proceso de FCH, con el objetivo de conocer y comparar la eficiencia y la cinética de degradación del contaminante en ausencia de fotocatalizador.

Y, respectivamente. Así, para cada concentración de NM (10, 8, 6, 4, 2, 1 y 0.5 mg/L) existió una relación de absorbancia a la λ_{\max} encontrada.

8.5.3. Ensayos de degradación fotocatalítica

Los ensayos de degradación fotocatalítica se realizaron en el fotoreactor descrito en la sección 8.2.2.7. Antes de cada corrida los TNT se introdujeron completamente en 20 mL de solución de NM en ausencia luz, con la finalidad de alcanzar el equilibrio de adsorción y desorción. Subsecuentemente, la solución de NM fue irradiada con luz UV y alícuotas de 4 mL se colectaron a lo largo de 180 minutos y se analizaron en el espectrofotómetro UV-vis. Las alícuotas se regresaron al sistema de reacción una vez que se terminó su medición. La distancia entre los TNT y la fuente de irradiación fue de aproximadamente 10 cm. El proceso fue operado en batch a condiciones normales de presión y temperatura. La temperatura fue monitoreada con un termómetro digital y se mantuvo a 22.6 ± 2.1 °C (**Figura 17**).

Con el propósito de mejorar la difusión de las moléculas de NM hacia y dentro de los TNT, la solución permaneció constantemente agitada durante todas las corridas experimentales. La agitación se llevó a cabo por burbujeo usando una bomba de aireación con la finalidad de proteger a los fotocatalizadores de posibles desgastes y de mantener un nivel constante de OD para asegurar la presencia de oxidantes y evitar al máximo la recombinación de pares electrón-huecos. Al final de cada ensayo los TNT se lavaron con abundante agua ultrapura y se secaron a temperatura ambiente. Adicionalmente, se realizaron pruebas de fotólisis.

La variable investigada fue la η_d del NM en función de la concentración y del pH inicial de la solución a tiempos de reacción de 180 y 120 minutos, respectivamente. La concentración residual de NM al tiempo t se determinó usando la ecuación lineal obtenida de la curva de calibración. El porcentaje de degradación se midió por el cambio en las señales de absorbancia (a la λ_{\max} correspondiente a cada ensayo) con respecto a la absorbancia inicial (minuto 0) de la solución y la η_d se calculó usando la siguiente expresión:

$$\eta_d = \left[\frac{A_0 - A}{A_0} \right] \times 100\% \quad (6)$$

Donde:

η_d = Eficiencia de degradación (%)

A_0 = Absorbancia inicial de la mezcla de reacción

A = Absorbancia de la mezcla de reacción al tiempo t .

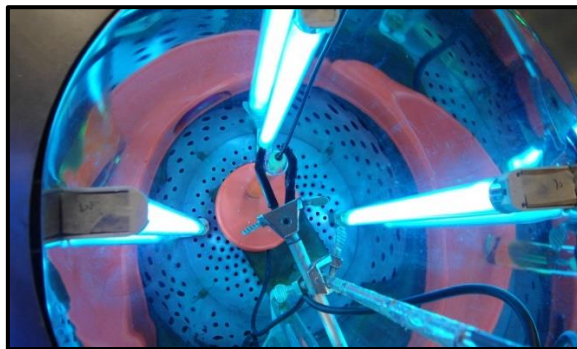


Figura 17. Fotoreactor en operación.

8.5.3.1. Efecto de la concentración inicial

Los ensayos de actividad fotocatalítica se realizaron para concentraciones iniciales de NM de 1, 5, 7 y 10 mg/L al pH natural, equivalentes a 0.003, 0.015, 0.021 y 0.030 mmoles/L. La reacción de degradación fue monitoreada por el registro de medidas de absorbancia, las cuales fueron tomadas a la λ_{\max} en intervalos de 30 min usando el espectrofotómetro UV-Vis.

8.5.3.2. Cinética de la reacción de degradación del naranja de metilo

Empleando las ecuaciones (1), (2) y (3) establecidas en la sección 3.6 se obtuvieron los valores de las constantes de velocidad de reacción (k) y de los coeficientes de regresión lineal (R^2) para las diferentes concentraciones estudiadas. Dichos valores se compararon entre sí para determinar qué modelo representa mejor la cinética de degradación del NM.

8.5.3.3. Efecto del pH inicial

Además de analizar el efecto de la concentración inicial sobre la η_d del NM, también se analizó el efecto del pH inicial para la concentración inicial más alta (10 mg/L). Los valores iniciales de pH se ajustaron de 1 a 12 con soluciones 1M de H_2SO_4 y NaOH, usando el potenciómetro. Subsecuentemente, se realizó un barrido espectral en un intervalo de 300 a 600 nm y se definió la λ_{\max} para cada pH ajustado.

Durante el proceso de degradación, los cambios de absorbancia de las soluciones se midieron a la λ_{\max} correspondiente a cada pH, a intervalos de tiempo de 30 min usando el espectrofotómetro UV-vis y la η_d se calculó con la ecuación (6).

8.5.4. Reducción de la actividad fotocatalítica

En algunas ocasiones la eficiencia de degradación fotocatalítica puede reducirse debido al uso múltiple o prolongado de los fotocatalizadores. Esto se puede atribuir a la posible adsorción de compuestos intermedios sobre los sitios activos del TiO₂, los cuales podrían bloquear los sitios catalíticos e impedir la degradación de los compuestos de interés. Un análisis adicional utilizando espectroscopia para explorar la superficie de los fotocatalizadores después de la degradación podría revelar el alcance de los intermedios adsorbidos [Sohn *et al.*, 2008].

El tiempo de vida media ($t_{1/2}$) se define como el tiempo que debe transcurrir para que la concentración de un reactivo se reduzca a la mitad ($C = 0.5 C_0$) [Petrucci *et al.*, 2013; Yasser *et al.*, 2013]. En el caso de una cinética de orden cero se establece que:

$$t_{1/2} = \frac{C_0}{2k} \dots\dots\dots (7)$$

Para una cinética de primer orden el tiempo de vida media se define como:

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} \dots\dots\dots (8)$$

Para una cinética de segundo orden el tiempo de vida media se define como:

$$t_{1/2} = \frac{1}{kC_0} \dots\dots\dots (9)$$

Donde:

$t_{1/2}$ = Tiempo de vida media

C_0 = Concentración inicial

k = Constante de velocidad de reacción

Así, con el objetivo de verificar si los fotocatalizadores mantenían su actividad después de varios periodos de uso, se analizó la estabilidad fotocatalítica de los TNT mediante el cálculo del $t_{1/2}$ y los valores se compararon con los obtenidos experimentalmente.

8.6. Degradación fotocatalítica de los contaminantes emergentes (CE)

Los experimentos fotocatalíticos y de adsorción-desorción de los CE se realizaron en 3 diferentes matrices: agua ultrapura fortificada, agua de rechazo y agua

sintética; empleando el fotocatalizador que presentó la mejor actividad fotocatalítica. Dichos experimentos se realizaron en el mismo equipo de reacción descrito en la sección 8.2.2.7 al pH natural correspondiente a cada matriz. Las reacciones de degradación fotocatalíticas de los CE, fueron monitoreadas principalmente mediante el análisis de parámetros fisicoquímicos.

8.6.1. Selección de los contaminantes emergentes

Los contaminantes emergentes a estudiar fueron seleccionados principalmente con base en los siguientes criterios: (a) la posible presencia de esos contaminantes en el manantial y en la corriente de rechazo del SMNF instalado en *Cerro Colorado*, (b) su concentración en el agua de rechazo con base en datos históricos, (c) la capacidad analítica disponible en el GTR, (d) la disponibilidad de los reactivos y (e) el origen de su presencia, es decir, si es de carácter antropogénico o natural.

El BPA y el NF fueron seleccionados con base en los criterios de selección indicados en la **Tabla 8**.

Tabla 8. Criterios de selección de los contaminantes emergentes.

Contaminantes emergentes	Presencia		Concentración (ng/L)			Capacidad analítica	Disponibilidad de los reactivos	Origen	
	Manantial	Rechazo	Alta	Media	Baja			Natural	Antropogénico
Disruptores endócrinos	Nonilfenol	X	X	X		X	X		X
	Triclosán	X	X			X			X
	Bisfenol A	X	X	X		X	X		X
	Butilbencilftalato (BBF)	X	X	X		X			X
	Di-2-etilhexilftalato (DEHF)	X	X			X			X
	Estrona (E1)	X	X			X	X		X
	17 β estradiol (E2)	X	X			X	X		X
	17 α etinilestradiol (EE2)	X	X			X	X		X
Ácidos	Ácido clofibrico	X				X			X
	2,4-D	X				X			X
	Ketoprofeno	X				X			X
	Gemfibrozil	X	X			X			X
	Ibuprofeno	X	X			X	X		X
	Ácido salicílico	X	X	X		X		X	X
	Naproxeno	X	X			X	X		X
	Diclofenaco	X	X			X	X		X
Carbamazepina	X	X			X		X	X	

8.6.2. Estabilidad de los contaminantes emergentes

La estabilidad del BPA y el NF en agua ultrapura fortificada, así como, de las soluciones stock, se verificó a 4 °C durante 7 días consecutivos a través del cambio en la concentración de DQO.

8.6.3. Ensayos de degradación fotocatalítica en agua ultrapura fortificada

Se utilizó un volumen de reacción de 20 mL para llevar a cabo los ensayos fotocatalíticos en agua ultrapura fortificada. Antes de cada ensayo las muestras permanecieron aisladas de la luz solar con la finalidad de alcanzar el equilibrio de adsorción y desorción entre los contaminantes y los fotocatalizadores.

8.6.4. Ensayos de degradación fotocatalítica en agua de rechazo

Previo a los ensayos de degradación fotocatalítica el agua de rechazo se fortificó con 1000 µg/L equivalentes a 0.004 mmoles/L de BPA y NF. Posteriormente, se empleó el procedimiento descrito en la sección 8.6.3. En este caso, el proceso fotocatalítico se realizó con ajuste al pH que permitió obtener la máxima η_d del NM (pH óptimo).

8.6.5. Efecto de los carbonatos sobre la degradación fotocatalítica en agua sintética

En relación a los datos históricos de dureza (>300 mg/L de CaCO₃)¹⁴ en el agua del manantial y del rechazo de las membranas de nanofiltración instaladas en *Cerro Colorado*, y debido a que los iones carbonato (CO₃²⁻) afectan el desempeño de la fotocatalisis, se estudió el efecto de estos iones mediante pruebas de degradación de los CE en agua ultrapura fortificada con carbonato de calcio y de magnesio (agua sintética). Para llevar a cabo estas pruebas se aplicó la metodología de las secciones 8.6.3 y 8.6.4.

8.6.6. Seguimiento de las reacciones de degradación

Durante los procesos de degradación de los CE, volúmenes de muestra fueron colectados por triplicado a intervalos de 30 min y posteriormente analizados.

¹⁴ El agua es considerada muy dura si su concentración de CaCO₃ es >300 mg/L, es dura de 150 a 300 mg/L de CaCO₃, moderada de 75 a 150 mg/L de CaCO₃ y blanda de 0 a 75 mg/L de CaCO₃ [Sawyer y McCarty, 1994; Hammer y Hammer, 2008].

8.6.6.1. Determinación de los CE por cromatografía de gases y espectrometría de masas (GC-MS)

Se utilizó la técnica analítica de cromatografía de gases y espectrometría de masas (GC-MS, por sus siglas en inglés *Gas Chromatography - Mass Spectrometry*) para identificar y cuantificar a los CE durante el proceso de degradación en agua ultrapura fortificada. Previo a su análisis por GC-MS las muestras fueron preparadas de acuerdo a la técnica analítica desarrollada por Gibson *et al.* (2007). Esta técnica incluye las etapas de extracción en fase sólida, elución selectiva y derivatización, descritas en el **Anexo 1**. El avance de la reacción fue seguido por el registro de medidas de área bajo la curva obtenidas en el cromatógrafo de gases descrito en la sección 8.2.2.4. La η_d de los CE fue calculada usando la ecuación (6), sustituyendo los valores de absorbancia por los valores de área bajo la curva.

8.6.6.2. Determinaciones fisicoquímicas

El desempeño de los procesos fotocatalíticos fue analizado mediante el monitoreo de parámetros fisicoquímicos tales como: pH, temperatura, conductividad, SDT, DQO y COT. La temperatura fue monitoreada como una variable de control del proceso. La η_d de los CE se midió de manera indirecta mediante el monitoreo de la DQO y el COT. Los análisis de DQO y COT se realizaron de acuerdo a los procedimientos descritos en el Water Analysis Handbook, HACH y la eficiencia en la remoción de estos parámetros fue calculada usando la ecuación (6). La conductividad y los SDT se midieron usando el conductímetro.

9. RESULTADOS Y ANÁLISIS

9.1. Obtención de los TNT en los electrolitos ácido y orgánico

Se sintetizaron TNT en medio ácido (TNT-A) y orgánico (TNT-O) los cuales fueron usados como fotocatalizadores en la degradación de NM, NF y BPA (**Figura 18**). Los TNT se obtuvieron bajo distintas condiciones de síntesis, es decir, con variaciones en los parámetros de anodización y en el proceso de templado como se muestra en la **Tabla 9**.

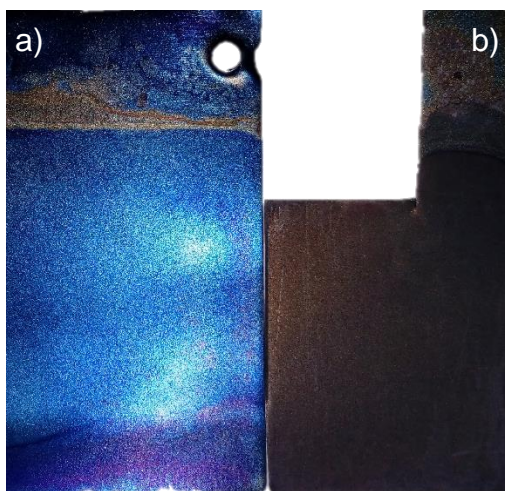


Figura 18. Sustratos de Ti anodizados (TNT) en los electrolitos: a) ácido y b) orgánico.

Como se muestra en la **Figura 18**, los sustratos anodizados a 20 V en el electrolito ácido presentaron una superficie de color azul tornasol, mientras que los sustratos anodizados a 30 V en el electrolito orgánico presentaron una superficie color café oscuro. Según lo reportado por Brunella *et al.* (2007) y Diamanti *et al.* (2013), los colores se deben a efectos de interferencia que se establecen en la interfase metal-óxido-luz, lo que indica que ambas superficies coloreadas de azul tornasol y café oscuro están cubiertas por películas homogéneas de TiO_2 de unos cuantos nanómetros de espesor.

Tabla 9. Condiciones de síntesis de los TNT en los electrolitos ácido y orgánico.

Oxidación anódica			Post-tratamiento de los sustratos anodizados		
Parámetro	Electrolito ácido	Electrolito orgánico	Parámetro	Electrolito ácido	Electrolito orgánico
pH	1.3	7.3	Enjuague	Agua ultrapura	Agua ultrapura
Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	23,100	1,130	Temperatura de secado ($^{\circ}\text{C}$)	100	Ambiente
SDT (mg/L)	15,140	562	Tiempo de secado (h)	13	0.25
Diferencia de potencial (V)	20	30	Temperatura de templado ($^{\circ}\text{C}$)	500	550
Temperatura de operación ($^{\circ}\text{C}$)	23	30	Tiempo de templado (h)	3	2
Distancia entre electrodos (cm)	3	3	Velocidad de calentamiento ($^{\circ}\text{C/min}$)	5	3
Agitación (rpm)	360	360	Temperatura enfriamiento ($^{\circ}\text{C}$)	Ambiente	Ambiente
Tiempo de anodización (min)	45	60			

Así, al comparar la información publicada por diversos autores [Brunella *et al.*, 2007; Diamanti y Pedferri, 2007; Yasuda y Schmuki, 2007; Bestetti *et al.*, 2007; Mohapatra *et al.*, 2007; Macak *et al.*, 2008; Berger *et al.*, 2009; Titanium information, 2011; Diamanti *et al.*, 2013] referente al color de los sustratos y relacionarla con los valores de la **Tabla 10** obtenidos de las relaciones de Diamanti *et al.* (2013) y Macak *et al.* (2008) (**Figura 7** y **Figura 8**) y de los resultados propios de la caracterización por FESEM, se concluye que el espesor de la capa de TiO_2 no solo depende del color de los sustratos anodizados o del voltaje aplicado, sino también del tiempo de anodización y de la naturaleza química y composición del electrolito. Por lo que un análisis más detallado acerca de la relación existente entre los parámetros de anodización, la coloración de los sustratos anodizados y el espesor de la capa de TiO_2 , aún merece prestar gran atención.

Tabla 10. Espesores de la capa de TiO₂ formada durante la anodización de Ti en los electrolitos ácido y orgánico.

Parámetro	Anodización a 20 V en el electrolito ácido		Anodización a 30 V en el electrolito orgánico	
	Valor Teórico	Valor experimental	Valor Teórico	Valor experimental
	Método gráfico ¹	FESEM	Método gráfico ²	FESEM
Espesor de la capa de TiO ₂ (nm)	≈55	≈860	≈1500	>>860

¹ La **Figura 7** se usó para calcular por el método gráfico, el espesor de la capa de TiO₂ obtenida en el electrolito ácido debido a su semejanza con la naturaleza del electrolito utilizado por Diamanti *et al.* (2013).

² La **Figura 8** se usó para calcular por el método gráfico, el espesor de la capa de TiO₂ obtenida en el electrolito orgánico debido a su semejanza con la naturaleza del electrolito utilizado por Macak *et al.* (2008).

9.2. Relación entre las curvas de corriente y el mecanismo de formación de los TNT

La transformación de Ti puro en TNT por anodización en modo potencioestático puede monitorearse mediante curvas de corriente contra tiempo. Según lo reportado por diversos autores [Raja *et al.*, 2005; Mohapatra *et al.*, 2007; Macak *et al.*, 2008; Xie y Blackwood, 2010; Asma *et al.*, 2013] estas curvas se pueden emplear como una herramienta para predecir la formación y la morfología de los TNT.

Por esta razón, durante la anodización de Ti se registró el comportamiento de la corriente eléctrica (Amperes) y el voltaje aplicado (Volts) en función del tiempo (minutos) (**Figura 19**) y los valores se graficaron como se muestra en la **Figura 20** y **Figura 21**. Así, se espera que los mecanismos de formación de los TNT sintetizados en ambos electrolitos (ácido y orgánico) coincidan con los reportados en la literatura, ya que se observaron perfiles de corriente similares (**Figura 22**) que muestran un decrecimiento brusco en la etapa inicial debido a la formación de una capa compacta de TiO₂, que gradualmente son estabilizados hasta alcanzar un estado estable que indica la disolución del TiO₂ compacto por acción de los iones flúor.

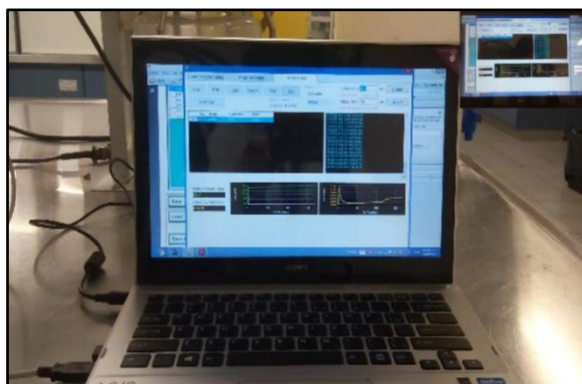


Figura 19. Monitoreo de la corriente (A) y el voltaje (V) durante la síntesis de los TNT.

9.2.1. Perfiles de corriente en función del tiempo de anodización

El comportamiento de la corriente durante la anodización puede estar relacionado a la morfología superficial de la capa de TiO_2 .

En la **Figura 20** se observa que el voltaje permaneció constante (20 V) durante los 45 min de anodización, mientras que la corriente eléctrica alcanzó valores máximos del orden de 0.28 A en los primeros minutos del proceso. Posteriormente, la corriente decreció drásticamente a aproximadamente 0.03 A indicando que se formó una capa compacta de TiO_2 (capa pasiva). Subsecuentemente, durante el periodo de anodización restante la tendencia de decrecimiento continuó a una velocidad casi imperceptible y aproximadamente a los 15 min comenzó a saturarse hasta un valor casi constante indicando que la repasivación estaba por ocurrir.

En la **Figura 21** se observa que el voltaje permaneció constante (30 V) durante los 60 min de anodización, mientras que a los 5 min la corriente eléctrica alcanzó un valor máximo del orden de 0.06 A, y entonces comenzó a decrecer moderadamente. Esta disminución en la corriente pudo estar relacionada a la competencia entre el desarrollo de la capa compacta de TiO_2 y el proceso de formación de poros. Así, a los 10 min se observó un punto de inflexión que indicó que en este periodo la formación de la capa de TiO_2 fue el proceso dominante. Subsecuentemente la corriente comenzó a incrementarse hasta que la curva adoptó una forma convexa (aparición de un segundo máximo) que marcó el inicio de la formación y crecimiento de los TNT-O. Inmediatamente después la curva fue precedida por un decaimiento lento como consecuencia del crecimiento longitudinal de los TNT-O y el cual continuó hasta el final del proceso mostrando así el desarrollo de la repasivación. Esta clase de comportamiento de la corriente es similar a lo que previamente se reportó en la literatura para electrolitos que contienen fluoruro en disolución acuosa [Raja *et al.*,

2005; Mohapatra *et al.*, 2007; Macak *et al.*, 2008; Xie y Blackwood, 2010; Asma *et al.*, 2013].

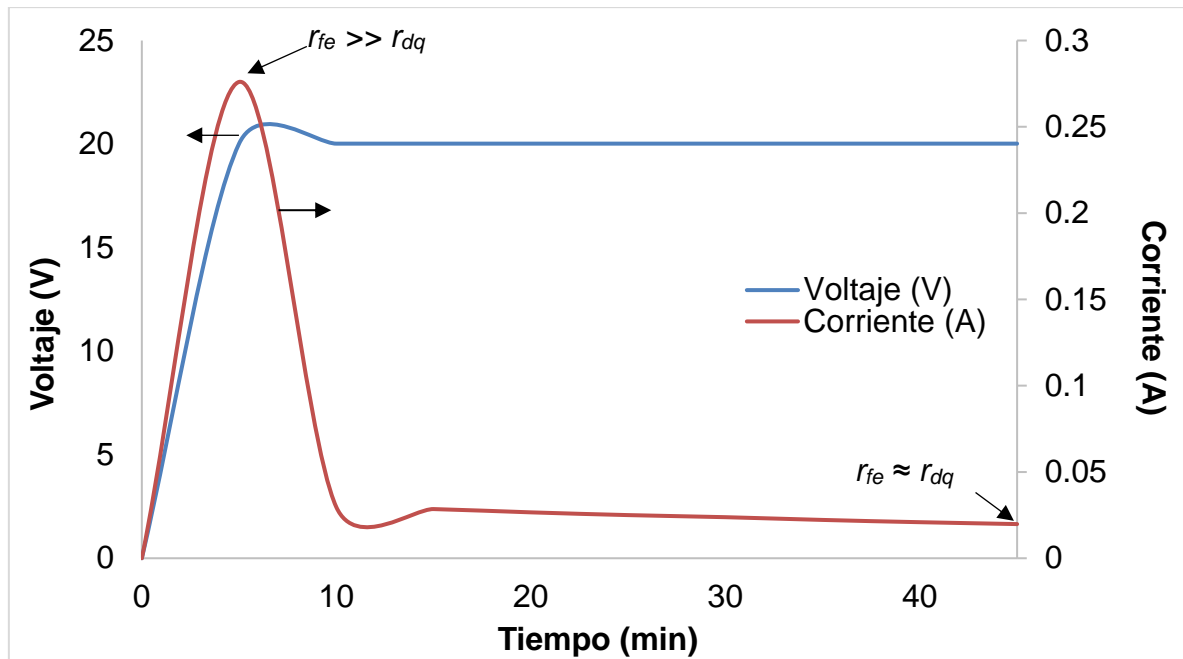


Figura 20. Perfiles de voltaje (eje Y izquierdo) y corriente (eje Y derecho) Vs tiempo (eje X) durante la anodización de Ti en el electrolito ácido.

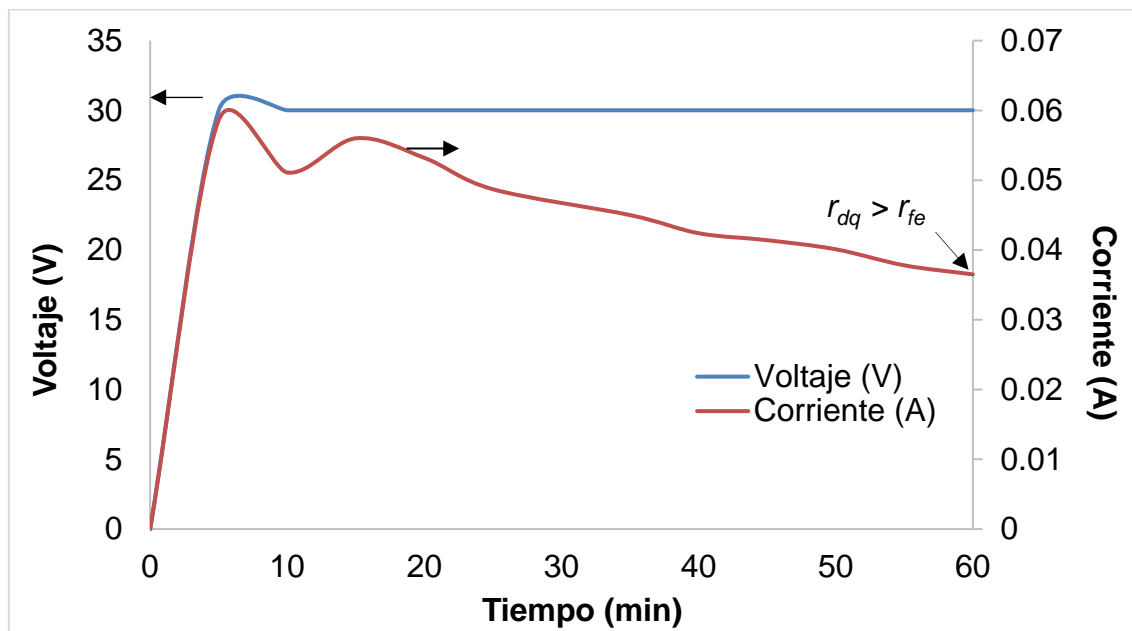


Figura 21. Perfiles de voltaje (eje Y izquierdo) y corriente (eje Y derecho) Vs tiempo (eje X) durante la anodización de Ti en el electrolito orgánico.

La **Figura 22** compara los perfiles de corriente alcanzados en los dos electrolitos. Esta figura reveló que a los 5 min el valor máximo alcanzado por la corriente en el electrolito ácido fue casi 5 veces mayor que el valor alcanzado en el electrolito orgánico, lo cual se debió a la alta conductividad, alto contenido de agua y al carácter ácido del electrolito de H_3PO_4 y NaF [Macak *et al.*, 2008].

Por otro lado, los perfiles mostraron que después de 5 min los valores de corriente observados en el electrolito ácido fueron más bajos que los observados en el orgánico. Este hecho se atribuye a la pronta saturación de la corriente eléctrica como consecuencia de la rápida formación de la capa pasiva de TiO_2 en el electrolito ácido.

En el electrolito orgánico, el decrecimiento paulatino de la corriente reveló una lenta velocidad de disolución de la capa de TiO_2 y, por lo tanto, una lenta formación y desarrollo de los TNT-O. Por otra parte, en el electrolito ácido el decaimiento drástico y posterior saturación de la corriente es un indicativo de la rápida velocidad de formación de la capa pasiva de TiO_2 y de los TNT-A, respectivamente [Raja *et al.*, 2005; Mohapatra *et al.*, 2007; Macak *et al.*, 2008; Xie y Blackwood, 2010; Asma *et al.*, 2013].

Por lo anterior, al comparar las curvas de corriente de la **Figura 22** se puede concluir que la velocidad de formación de los TNT-A fue significativamente más rápida que la de los TNT-O, es decir, que en el electrolito ácido el punto de equilibrio entre la la velocidad de formación del TiO_2 (r_{fe}) y la velocidad de disolución química del TiO_2 formado (r_{dq}) fue alcanzado más rápidamente.

Adicionalmente, el comportamiento de las curvas de la **Figura 22** fue consistente con lo reportado por varios autores [Raja *et al.*, 2005, Mohapatra *et al.*, 2007, Macak *et al.*, 2008, Berger *et al.*, 2009, Xie y Blackwood, 2010, Hyeoung *et al.*, 2010 y Asma *et al.*, 2013], quienes observaron que en general la corriente decae logarítmicamente hasta un valor mínimo dando lugar a la formación de la capa pasiva de TiO_2 y posteriormente se estabiliza. En este trabajo y de acuerdo a esas observaciones, cuando la corriente decreció y luego se estabilizó, entonces se formó una capa tubular de TiO_2 sobre la superficie del sustrato que alcanzó un espesor límite. De acuerdo a lo reportado por esos autores, este comportamiento se adapta al mecanismo de formación de los TNT establecido para sistemas acuosos con adiciones de flúor, el cual consta de cinco etapas que están esquematizadas en la **Figura 23**.

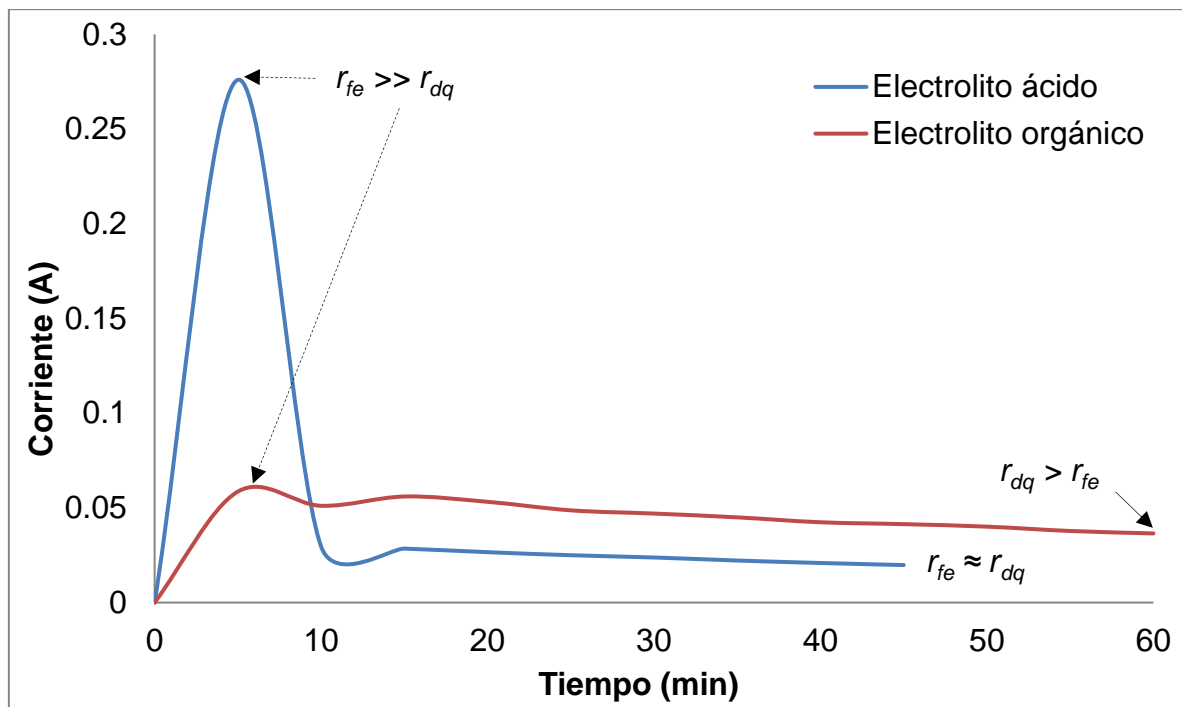


Figura 22. Perfiles de corriente Vs tiempo durante la anodización de Ti en los electrolitos ácido y orgánico.

Cabe señalar que en el electrolito ácido de pH= 1 la rápida velocidad de formación de los TNT-A comparada con velocidad de formación de los TNT-O en el electrolito orgánico de pH= 7, puede explicarse por la mayor movilidad de las especies fluoradas a través de la difusión de los iones F^- y efusión de iones $[TiF_6]^{-2}$ dentro y fuera del canal de reacción nanotubular, respectivamente [Mohapatra *et al.*, 2007].

9.2.2. Mecanismo de formación de los TNT

Del lado izquierdo de la **Figura 23** se presentan en forma secuencial las etapas del crecimiento de la capa nanotubular de TiO_2 establecidas por Macak *et al.* (2008). Estas etapas están respaldadas por una secuencia de imágenes FESEM (lado derecho) provenientes de la anodización en el electrolito ácido a diferentes tiempos de anodización: (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 20 min, (d) 35 min y (e) 45 min.

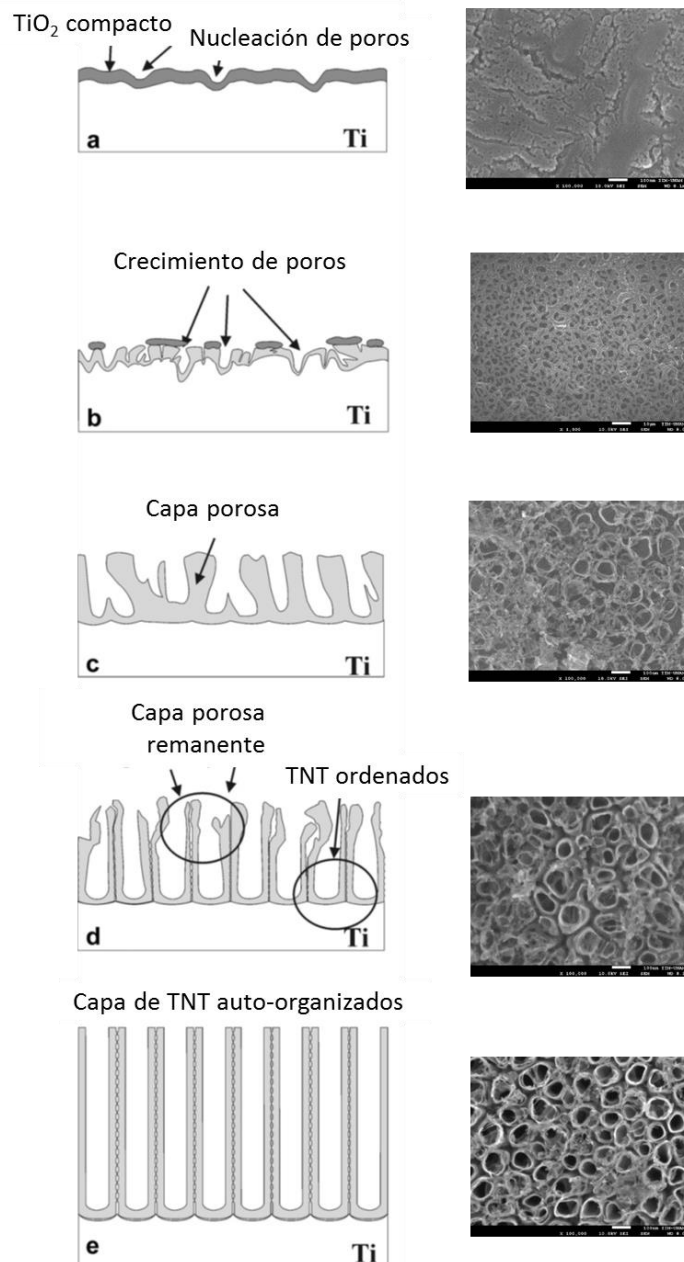
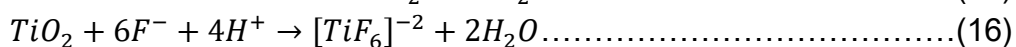


Figura 23. Mecanismo de formación de los TNT. Lado izquierdo: Secuencia de las etapas de formación de los TNT [Adaptado de: Macak *et al.*, 2008]. Lado derecho: Micrografías FESEM de la superficie del TiO_2 con el progreso de la anodización [Obtenidas por el autor usando el electrolito ácido].

El mecanismo de formación de los TNT puede ser explicado como se detalló en la sección 3.10 haciendo referencia a la **Figura 23**. De manera general, durante el proceso de oxidación anódica en un medio acuoso, la formación de los TNT se da a través de las reacciones (14), (15) y (16) de óxido-reducción [Mohapatra *et al.*, 2007, Hyeoung *et al.*, 2010]. De acuerdo a estas reacciones, la formación de TiO_2 amorfo ocurre generalmente por la migración de iones Ti^{+4} provenientes del ánodo hacia el electrolito y por la migración hacia el ánodo de moléculas de oxígeno provenientes del electrolito. Posteriormente, la forma nanotubular se produce por la migración de iones flúor (que penetran más rápido que el O_2) y iones $[TiF_6]^{-2}$ hacia el interior y exterior de los poros del TiO_2 , respectivamente [Berger *et al.*, 2009].



En esta investigación, se encontró que la relación corriente_{final}/corriente_{inicial} establecida por Xie y Blackwood (2010) para la formación de TNT cuando se usó el electrolito orgánico fue de 0.62. Dicho valor coincide con los valores (descritos en la sección 3.10) reportados por estos autores. Sin embargo, cuando se usó el electrolito ácido, la relación de corrientes fue de 0.07, siendo inconsistente con las relaciones obtenidas por Xie y Blackwood (2010) y con la micrografía de la **Figura 23e** obtenida en este trabajo, la cual muestra que sí hubo formación de TNT-A. Estas discrepancias nos permiten concluir que el intervalo de las relaciones de corriente encontradas por Xie y Blackwood (2010) para definir la formación de TNT, es adecuado para electrolitos orgánicos (conteniendo etilenglicol, NH_4F y agua, como es el caso) o para electrolitos con valores de pH cercanos a la neutralidad y no así para electrolitos ácidos (conformados por H_3PO_4 , NaF y agua), por lo que sería útil obtener datos experimentales de la corriente en medio ácido para encontrar el intervalo de formación de los TNT-A.

9.3. Caracterización de los sustratos de Ti anodizados (TNT)

La morfología, el contenido elemental y la estructura cristalina de los TNT se determinaron mediante técnicas microscópicas (FESEM), espectroscópicas (EDS) y estructurales (XRD), las cuales se describen en el Anexo 2.

9.3.1. Análisis FESEM

En la síntesis de TNT por el método de oxidación anódica la literatura evidencia que además de la naturaleza química del electrolito (ácido y orgánico), de la presencia y concentración de los iones flúor y del voltaje y la duración del proceso de anodización, el pH del electrolito afecta significativamente el desarrollo y la morfología

de las nanoestructuras y que el espesor de los TNT puede ser controlado al cambiar las condiciones de anodización por medio de las cuales se controlan las velocidades de formación y disolución del TiO_2 [Raja *et al.*, 2005, Asma *et al.*, 2013].

En este trabajo y aunado a la naturaleza química de los electrolitos, se analizó el efecto del pH sobre la morfología y las dimensiones de los TNT en función del carácter ácido o neutro de las soluciones electrolíticas empleadas en la síntesis de TNT. Adicional a los sustratos anodizados en medio ácido y orgánico también se analizó una muestra del sustrato de Ti puro y nuevo. El análisis morfológico se realizó en diferentes zonas de los sustratos y proporcionó imágenes generadas con FESEM por la incidencia de electrones SEI.

9.3.1.1. Análisis FESEM de los sustratos anodizados en el electrolito ácido

La **Figura 24** muestra una serie representativa de micrografías provenientes de FESEM a diferentes magnificaciones. Estas micrografías corresponden a la superficie de los sustratos anodizados en medio ácido bajo las condiciones establecidas en la **Tabla 9**. Particularmente en las **Figura 24a-e** se muestra la superficie de la cara principal del sustrato y en las **Figura 24f-j** se muestra la superficie de la cara posterior.

En ambos lados del sustrato se observa una capa porosa y uniforme en toda la superficie. También se observa que el diámetro de los TNT-A está muy bien definido y que la capa compacta de TiO_2 formada al inicio de la anodización está prácticamente ausente después de 45 min debido a que la velocidad de disolución química fue muy rápida y el equilibrio entre las velocidades de formación y disolución del TiO_2 pronto fue alcanzado.

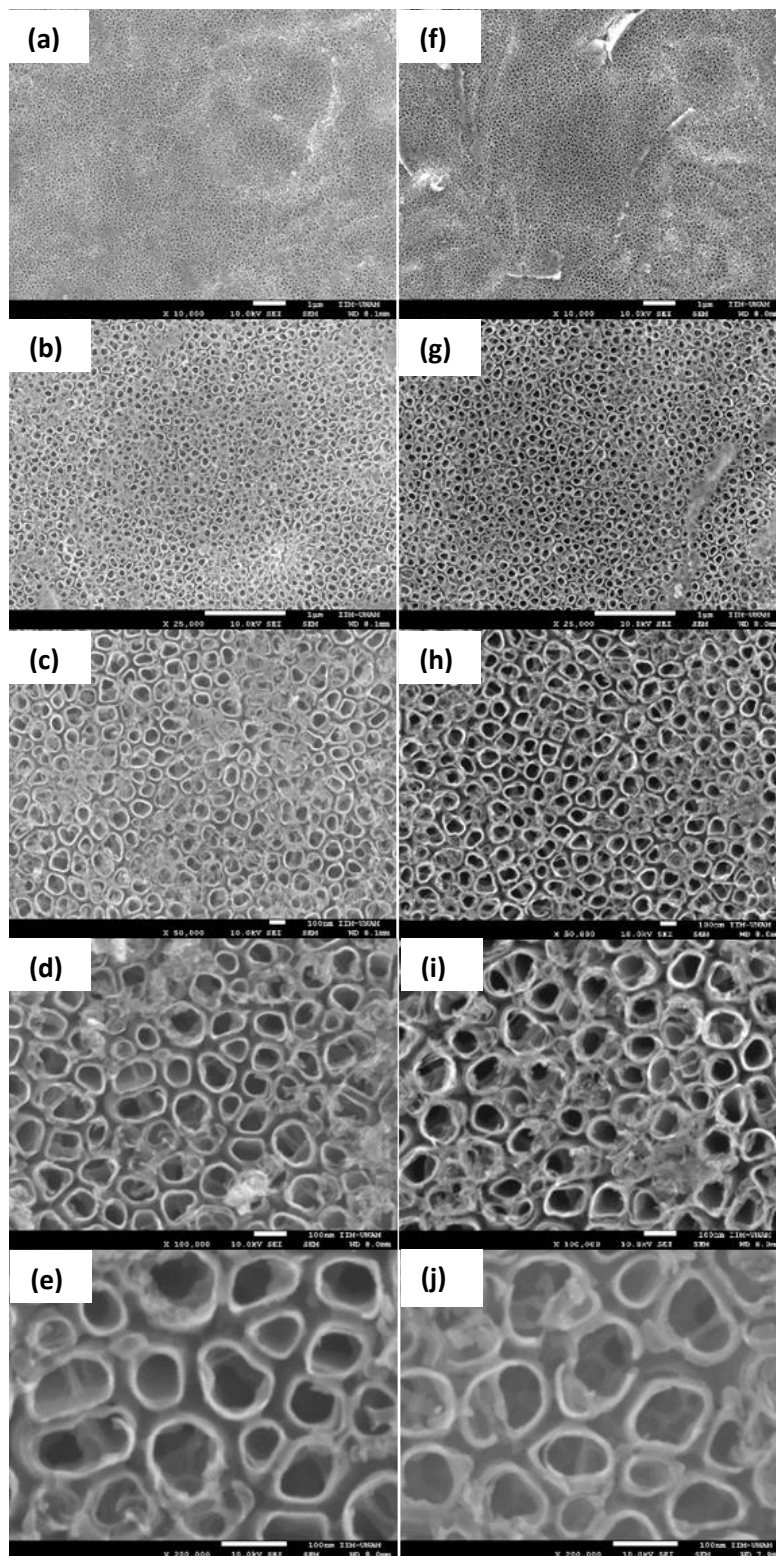


Figura 24. Morfología superficial de los sustratos anodizados en el electrolito ácido a 10,000X, 25,000X, 50,000X, 100,000X y 200,000X magnificaciones. (a)-(e) cara principal y (f)-(j) cara posterior.

Los costados de los sustratos también fueron analizados y los resultados se muestran en la **Figura 25**. En esta figura se observa que en los costados de los sustratos también se formaron TNT-A, aunque muchos de los poros todavía aparecieron bloqueados por la capa de TiO_2 remanente proveniente del comienzo de la anodización. Visualmente se aprecia que el espesor de los poros formados en los costados fue mayor que el espesor de los poros formados en la superficie de las caras principal y posterior de los sustratos. Por lo tanto, estas observaciones indicaron que la disolución del TiO_2 en los costados fue más lenta que en las caras.

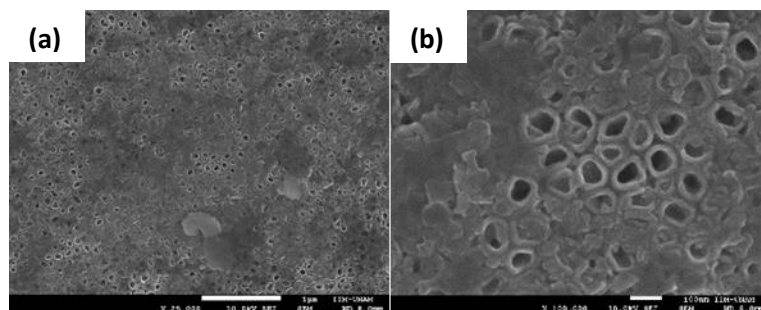


Figura 25. Formación de poros sobre un costado de la lámina de Ti anodizado (a) 25,000X y (b) 100,000X.

Además de lo anterior, los sustratos se analizaron en modo transversal para observar el perfil de las estructuras y sus dimensiones. La **Figura 26** muestra una serie representativa de imágenes FESEM a diferentes magnificaciones que corresponde al corte transversal de los sustratos anodizados en medio ácido. En esta figura se observa la formación de estructuras nanotubulares y perpendiculares al sustrato de Ti a los 45 min de anodización, pero particularmente en la **Figura 26f** se pudo apreciar una forma cónica de dichas nanoestructuras además de una pared exterior con apariencia rugosa que presenta ondulaciones las cuales fueron atribuidas al alto contenido de agua del electrolito como previamente lo reportó Macak *et al.* (2008).

En la **Figura 26** también se observaron severas fracturas en el cuerpo de los TNT-A debido a que la técnica de corte que se utilizó para observar la muestra en modo transversal no fue la apropiada. A pesar de que dichas fracturas dificultaron las medidas longitudinales de los TNT-A, en la **Figura 26d** se aprecia una matriz muy compacta de TNT-A, adyacentes y paralelos entre sí, con una regularidad estructural que contrasta con la base los de los mismos, lo cual indica que existió uniformidad en la longitud de los TNT-A.

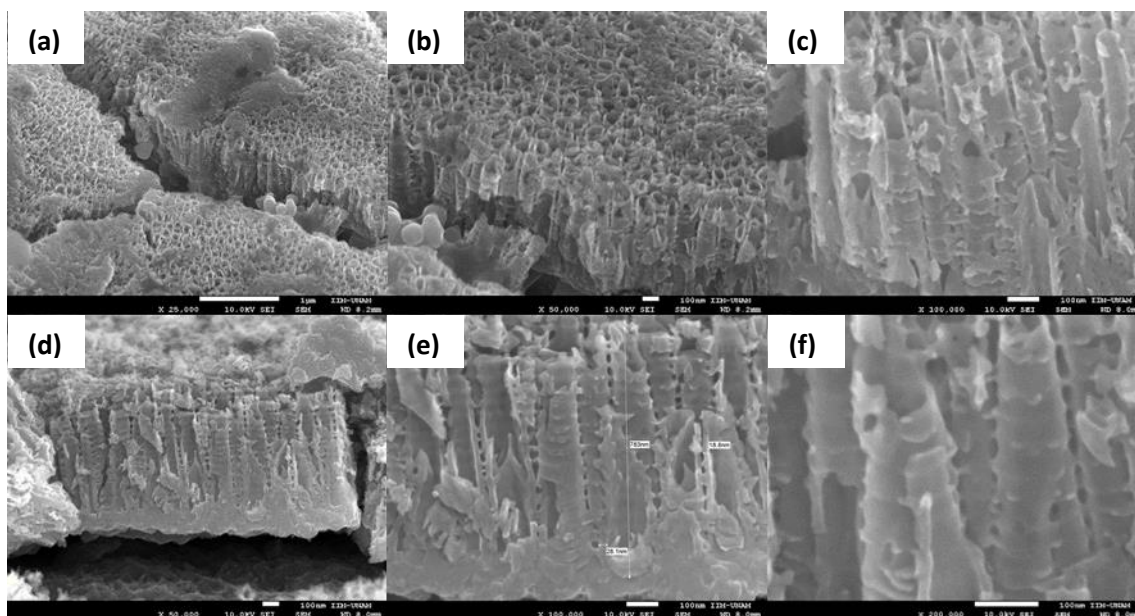


Figura 26. Micrografías provenientes del corte transversal de los sustratos anodizados en el electrolito ácido a diferentes magnificaciones. Perfil de los TNT-A y sus dimensiones (a) 25,000X, (b) y (d) 50,000X, (c) y (e) 100,000X y (f) 200,000X.

En general, en el análisis de corte transversal, los TNT-A se observaron adyacentes y delimitados unos de otros por los bordes externos que dieron lugar a la formación de paredes comunes entre TNT-A vecinos.

La **Figura 26e** ejemplifica las medidas de las dimensiones de los TNT-A. Los espacios de separación entre nanotubo y nanotubo fueron de aproximadamente 28 nm, el diámetro interno promedio fue 84 nm con variaciones de 49 nm a 136 nm, la longitud del tubo fue de 767 nm con variaciones de 554 nm a 1.02 μm , el espesor de la pared fue de 18 ± 0.7 nm y el espesor del fondo de los TNT-A fue 90 nm, aproximadamente.

9.3.1.2. Análisis FESEM de los sustratos anodizados en el electrolito orgánico

La **Figura 27** muestra una serie representativa de micrografías provenientes de FESEM a diferentes magnificaciones y que corresponden a la superficie de los sustratos anodizados en medio orgánico bajo las condiciones de síntesis establecidas en la **Tabla 9**.

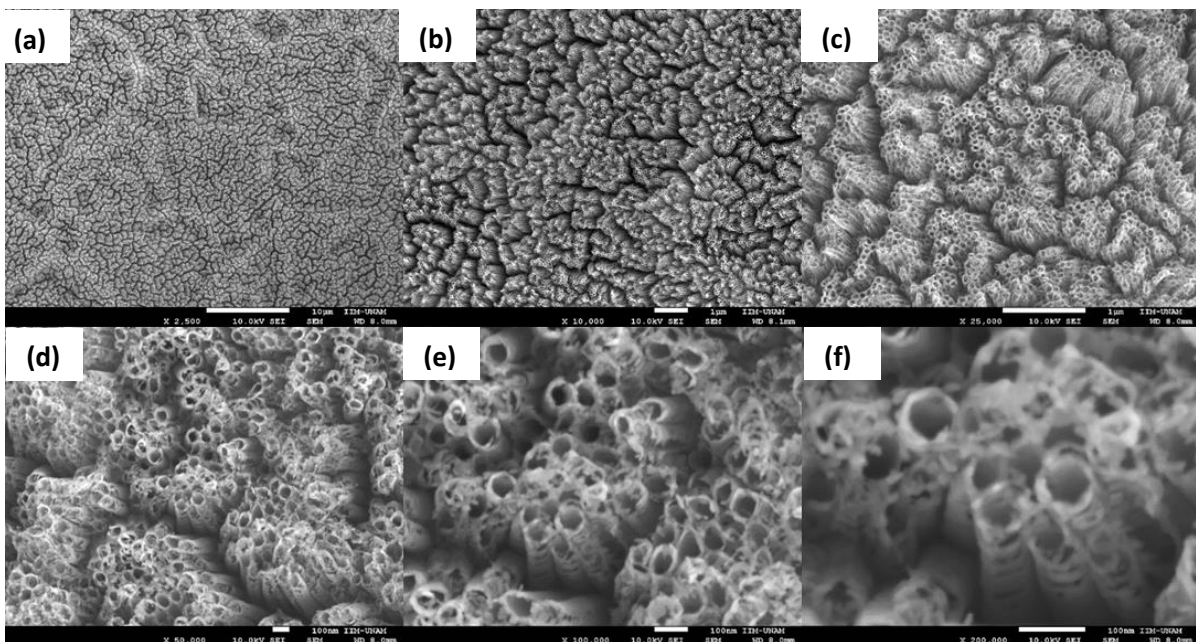


Figura 27. Morfología superficial de los sustratos anodizados en el electrolito orgánico a diferentes magnificaciones (a) 2,500X, (b) 10,000X, (c) 25,000X, (d) 50,000X, (e) 100,000X y (f) 200,000.

En esta figura se observa la formación de TNT-O largos y delgados y de pared lisa, los cuales crecieron verticales al sustrato de Ti y en todas direcciones (preferentemente en la dirección z) a lo largo de 60 min, y se unieron por la parte superior de los tubos formando pequeñas agrupaciones. En este sentido se presupone que los TNT-O se desarrollaron en exceso y perdieron el punto de apoyo resultando en la inclinación de los mismos y dando lugar a la formación de pequeñas colonias de TNT-O. Es probable que el crecimiento adicional en el electrolito orgánico se deba a la lenta disolución de la capa pasiva de TiO_2 debido a la relativamente baja conductividad del electrolito ($1,130 \mu\text{S}/\text{cm}$) y a su pH neutro.

En este caso el diámetro interno promedio de los TNT-O fue de 57 nm con variaciones que van de 33 a 81 nm y el espesor de pared fue aproximadamente 14 nm. Sin embargo, no fue posible medir la longitud ni el espesor de fondo de los TNT-O debido a que no se contó con la técnica adecuada para realizar el corte transversal de las muestras. De esta forma, se usaron las ecuaciones empíricas de la **Figura 6** para calcular las dimensiones de los TNT-O por su similitud con la naturaleza química del electrolito usado Macak *et al.* (2008). Los resultados de estas ecuaciones se muestran en la **Tabla 11** y fueron comparados tanto con los resultados propios obtenidos por FESEM en ambos electrolitos, como con otros reportados en la literatura.

Tabla 11. Dimensiones de los TNT sintetizados en electrolito ácido y en electrolito orgánico.

Dimensiones					
	Diámetro interno (nm)	Longitud (µm)	Espesor de fondo (nm)	Espesor de pared (nm)	Autor
Síntesis en electrolito ácido	49-136 Promedio= 84	0.55-1.02 Promedio= 0.77	≈90	18	FESEM, obtenidas en este trabajo
	N/A	N/A	N/A	N/A	Ecuación empírica de Macak <i>et al.</i> (2008)
	120	0.6	N/D	15-20	Asma <i>et al.</i> (2013)
	50-60	0.36	N/D	N/D	Jaeger <i>et al.</i> (2011)
	90-130	0.5-0.65	N/D	N/D	Beranek <i>et al.</i> (2005), Macak <i>et al.</i> (2005) y Mohapatra <i>et al.</i> (2007)
Síntesis en electrolito orgánico	33-81 Promedio= 57	>>0.77	N/D	14	FESEM, obtenidas en este trabajo
	150	0.15	66	N/D	Ecuación empírica de Macak <i>et al.</i> (2008)
	50	3.5	N/D	25-30	Asma <i>et al.</i> (2013),
	50-90	1.5-4.5	N/D	N/D	Beranek <i>et al.</i> (2005) y Horng-Yi <i>et al.</i> (2009)
	80-100	4.89	N/D	N/D	Hailei <i>et al.</i> (2012)
	50	0.75	N/D	15	Sohn <i>et al.</i> (2008)

N/A = No Aplica.

Al comparar la información de la **Tabla 11** con los resultados propios de FESEM y los calculados con las ecuaciones empíricas de Macak *et al.* (2008), se observa que existieron diferencias significativas en las dimensiones. Así, en los TNT-A el espesor de la pared fue consistente con lo reportado por Asma *et al.* (2013). Sin embargo, el diámetro y la longitud de los TNT-A difieren ligeramente de los valores reportados en la literatura [Beranek *et al.*, 2005; Macak *et al.*, 2005; Mohapatra *et al.*, 2007; Jaeger *et al.*, 2011; Asma *et al.*, 2013]. Por otro lado, en los TNT-O el diámetro fue consistente

con los valores reportados por diversos autores [Beranek *et al.*, 2005; Sohn *et al.*, 2008; Horng-Yi *et al.*, 2009; Asma *et al.*, 2013] y fue totalmente inconsistente con el diámetro calculado con la ecuación de Macak *et al.* (2008) y con el intervalo reportado por Hailei *et al.* (2012). Respecto al espesor de pared, éste difiere significativamente del intervalo establecido por Asma *et al.* (2013). Además, con base en las observaciones de la **Figura 27** se estimó que la longitud de los TNT-O podría estar en el rango de 1.5 a 4.89 μm como se reportó en la literatura [Beranek *et al.*, 2005; Horng-Yi *et al.*, 2009; Hailei *et al.*, 2012; Asma *et al.*, 2013], lo cual es totalmente inconsistente con el valor calculado con la ecuación de Macak *et al.* (2008) y con el valor reportado por Sohn *et al.* (2008).

En conclusión, al comparar las estructuras obtenidas en ambos electrolitos se observó que existió mayor uniformidad en la morfología y ordenamiento de los TNT-A. Los TNT-A adoptaron una forma cónica debido al fuerte ataque químico del sustrato, provocado por los iones flúor que fueron fuertemente adsorbidos sobre la superficie de Ti causando la rápida disolución del óxido, mientras que los TNT-O adoptaron una forma cilíndrica similar a la reportada por Xie y Blackwood (2010) y Asma *et al.* (2013), la cual fue atribuida a la lenta disolución del TiO_2 causada por el pH neutro del electrolito. De acuerdo a Macak *et al.* (2008) y Asma *et al.* (2013), la propiedad de disolución química del TiO_2 también fue influenciada por el contenido de agua en el electrolito, éste fue otro aspecto interesante que afectó la morfología de la pared de los TNT. Así, la pared de los TNT-A mostró características diferentes a la pared los TNT-O. Por su parte, los TNT-A presentaron ondulaciones en la pared exterior dando un aspecto de nanoestructuras corrugadas y en los TNT-O se observaron paredes lisas con diferentes espesores a lo largo del tubo. Estas diferencias también revelaron cambios en las dimensiones de los TNT, así, la síntesis de TNT en el electrolito orgánico produjo TNT-O de menor diámetro, paredes más delgadas y presumiblemente más largos que los TNT-A, por lo que se presupone que el área superficial de los TNT-O fue mayor que el área superficial de los TNT-A, por lo tanto, se espera que los TNT-O tengan mayor número de sitios catalíticos.

Por todo lo anterior y de acuerdo a lo reportado en la literatura por diversos autores [Raja *et al.*, 2005; Macak *et al.*, 2008; Asma *et al.*, 2013], el voltaje aplicado, el tiempo de anodización, la naturaleza química, la composición, el contenido de agua y el pH del electrolito claramente afectaron la velocidad de disolución del TiO_2 , la cual resultó más rápida en el electrolito ácido que en el orgánico debido probablemente a que existió mayor movilidad de iones F^- cuando se trabajó con pH ácido y por otra parte, también la conductividad fue más alta con el mayor contenido de agua. Entonces que, el mecanismo de formación de los TNT fue significativamente distinto entre ambos electrolitos afectando su forma, dimensiones y muy probablemente su área superficial.

9.3.1.3. Análisis FESEM del sustrato de Ti nuevo

La **Figura 28** corresponde a la superficie del sustrato de Ti puro y nuevo. Estas micrografías muestran defectos sobre la superficie del sustrato de Ti nuevo, lo que hace necesario el proceso de limpieza de los sustratos antes de realizar la anodización, ya que defectos de esta naturaleza (curvaturas o canales) podrían inducir grietas y puntos de fractura entre los TNT.

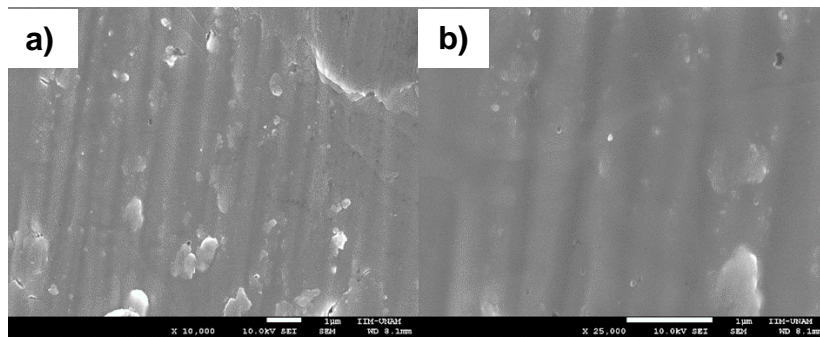
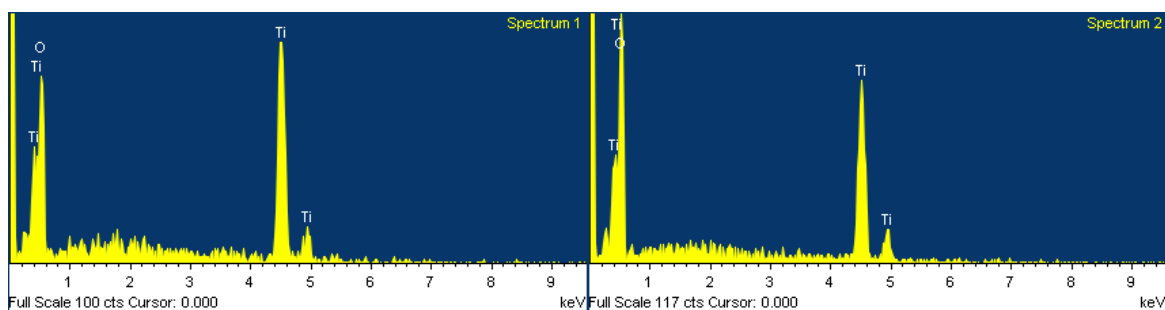


Figura 28. Morfología superficial del sustrato de Ti nuevo (a) 10,000X y (b) 25,000X.

9.3.2. Análisis EDS

La **Figura 29** muestra una serie representativa de los espectros EDS provenientes de los sustratos anodizados en los electrolitos ácido y orgánico. Todos los espectros obtenidos de diferentes zonas de los sustratos confirmaron la presencia de Ti y O.

(a)



(b)

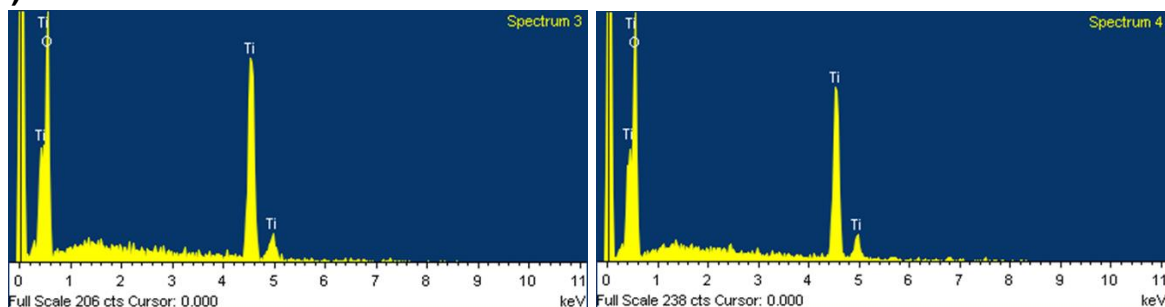


Figura 29. Espectros EDS de los (a) TNT-A y (b) TNT-O.

En la **Tabla 12** se muestran los porcentajes atómicos de cada elemento referenciado en la **Figura 29**. Estos porcentajes fueron comparados con los reportados en la literatura.

Tabla 12. Cantidad porcentual de O y Ti.

Elemento	TNT-A	TNT-O	Sohn <i>et al.</i> (2008)	Saleh <i>et al.</i> (2012)
O	63.32 %	68.37 %	34.76%	66.63%
Ti	36.68 %	31.63 %	65.24%	33.36%

Como se muestra en la **Tabla 12**, los resultados EDS demostraron que el contenido de Ti y O sobre la superficie de los TNT-A y los TNT-O fue muy similar. Estos resultados fueron consistentes con los porcentajes atómicos reportados por Saleh *et al.* (2012). Sin embargo, grandes diferencias en los porcentajes fueron reportadas por Sohn *et al.* (2008).

Se cree que los porcentajes atómicos de Sohn *et al.* (2008) fueron intercambiados debido a un error de escritura en la publicación, ya que para formar el TiO_2 , por cada átomo de Ti se requieren dos átomos de O. Por lo tanto, se espera cuantificar 66% de O y 33% de Ti aproximadamente.

Adicionalmente se analizaron diferentes zonas de una muestra de Ti nuevo al 99.7% de pureza (**Figura 30**). Los espectros de la **Figura 30** mostraron la presencia de Ti en un 87.4% atómico, así como la presencia de otros elementos como el C, Si y N. El carbono se encontró en un 12.3% atómico y el silicio en 1.2%. Para el caso del nitrógeno éste aparece de forma cualitativa, sin embargo, el análisis cuantitativo indicó 0%.

En este trabajo las impurezas como el carbono fueron atribuidas a la manipulación de los sustratos que dejó restos de material orgánico como la grasa. En la **Figura 31** las zonas claras de las micrografías corresponden al carbono depositado sobre el sustrato de Ti. Otras impurezas como el Si son propias del sustrato ya que éste no es 100% puro.

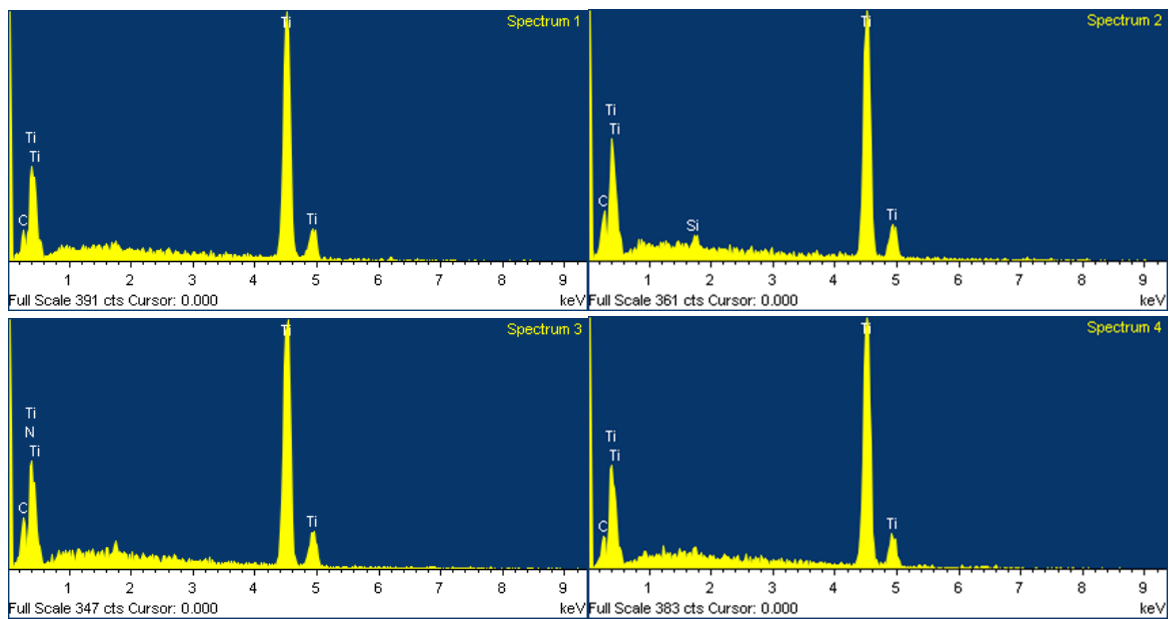


Figura 30. Espectros EDS del sustrato de Ti nuevo.

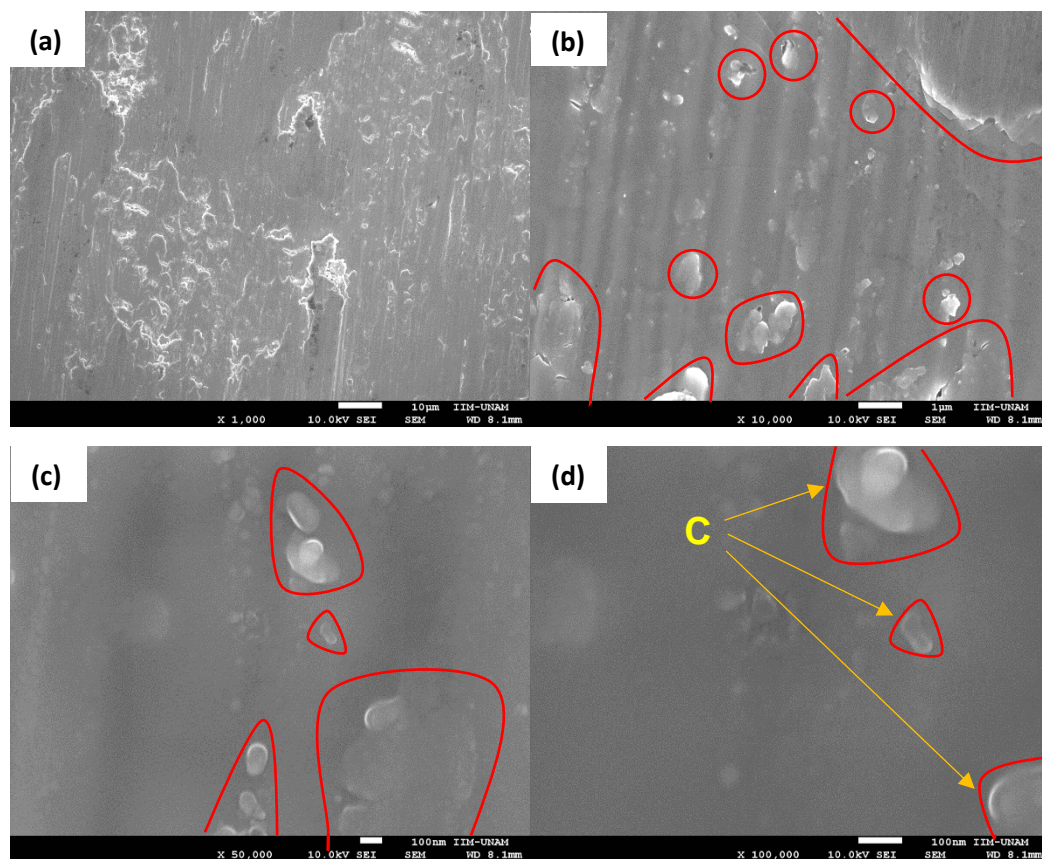


Figura 31. Micrografías FESEM a diferentes magnificaciones (a) 1,000X, (b) 10,000X, (c) 50,000X y (d) 100,000X indicando en círculos rojos las impurezas (carbono) del sustrato de Ti (99.7% pureza) nuevo.

9.3.3. Análisis XRD

Las fases cristalinas y el grado de cristalinidad de los TNT fueron determinados usando los difractogramas obtenidos del análisis de XRD. La **Figura 32a** y **Figura 32b** muestra los patrones de XRD de los TNT-A y TNT-O, respectivamente. Los resultados exhibieron que el TiO_2 en su forma anatasa fue la fase cristalina dominante y que solamente algunas trazas de rutilo fueron detectadas. Los difractogramas también mostraron los picos característicos del Ti, los cuales fueron atribuidos al sustrato de Ti subyacente [Sohn *et al.*, 2008; Macak *et al.*, 2008; Masahashi *et al.*, 2008; Hailei *et al.*, 2012; Pan *et al.*, 2012; Asma *et al.*, 2013; Acevedo-Peña *et al.*, 2014].

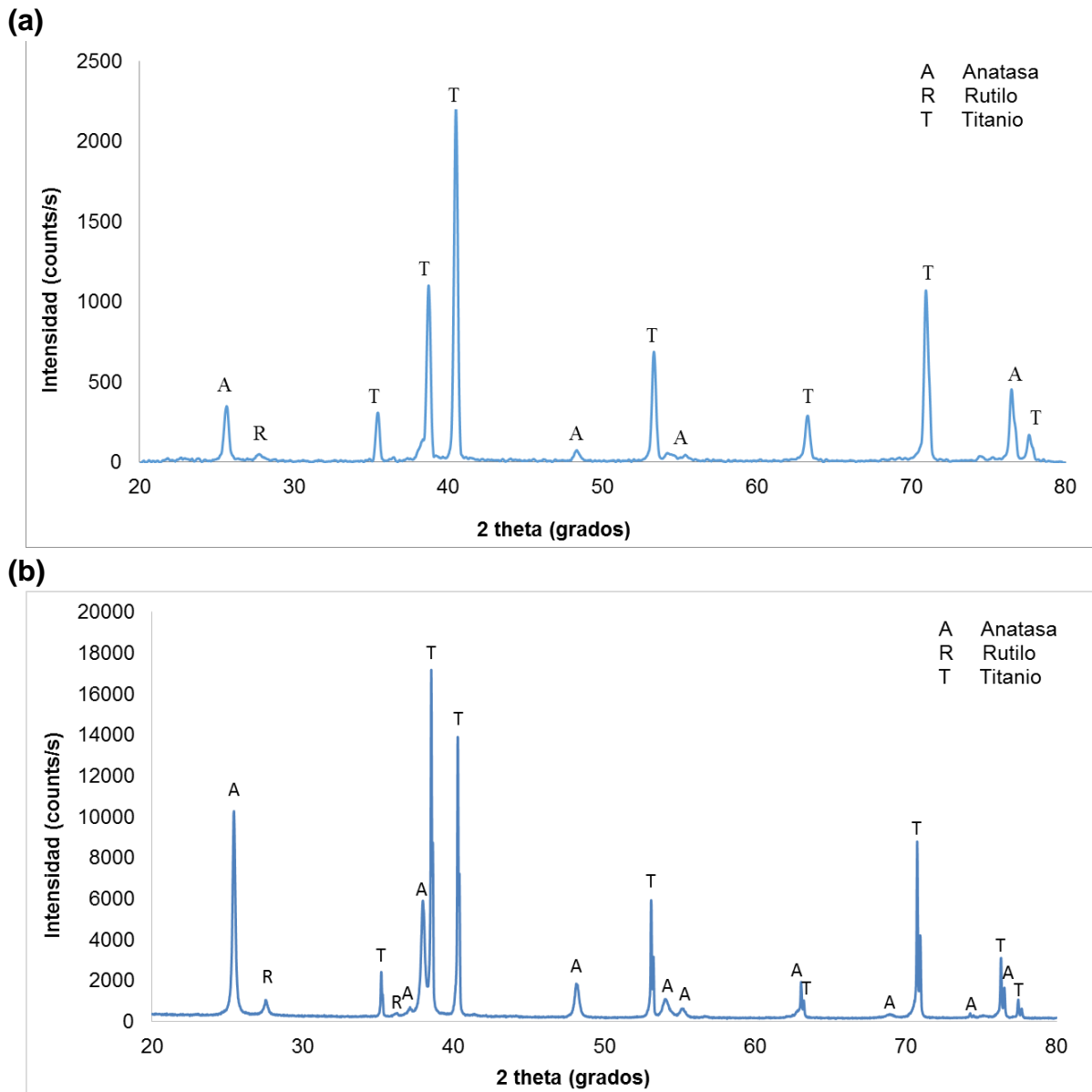


Figura 32. Patrones de difracción de rayos X de (a) los TNT-A y (b) los TNT-O.

En los difractogramas de la **Figura 32** se observa que la relación de las fases rutilo/anatasa y el grado de cristalinidad son diferentes en ambas clases de TNT. El difractograma de la **Figura 32a** muestra TNT-A con una estructura anatasa en $2\theta = 25.6^\circ, 37.4^\circ, 38.7^\circ, 48.3^\circ, 54.2^\circ, 55.4^\circ, 74.5^\circ, 75.3^\circ$ y 76.5° (PDF 01-071-1166, JCPDS) y una estructura rutilo en $2\theta = 27.7^\circ$ y 36.4° (PDF 00-021-1276, JCPDS). Por su parte, el difractograma de la **Figura 32b** muestra TNT-O con una estructura anatasa en $2\theta = 25.4^\circ, 37.1^\circ, 38^\circ, 48.1^\circ, 54^\circ, 55.1^\circ$ y 74.3° (PDF 01-071-1166, JCPDS) y una estructura rutilo en $2\theta = 27.5^\circ, 36.2^\circ, 56.7^\circ$ y 68.9° (PDF 00-021-1276, JCPDS). Como puede observarse, el difractograma de la **Figura 32b** mostró la desaparición de picos de anatasa en $2\theta = 75.3^\circ$ y 76.5° , y la aparición de picos de rutilo en $2\theta = 56.7^\circ$ y 68.9° . En dicha figura la promoción de picos de anatasa a picos de rutilo se atribuyó a la mayor temperatura de templado aplicada en la síntesis de los TNT-O (550°C) con respecto a los TNT-A (500°C).

Por otro lado, las intensidades de los picos también se vieron afectadas resultando ser más fuertes en los TNT-O que en los TNT-A. Sin embargo, el análisis semicuantitativo indicó que 86% del TiO_2 se encontró en la fase anatasa y 14% en la fase rutilo para ambas clases de TNT. Al analizar estas diferencias en los resultados se debe tomar en cuenta que el análisis es semicuantitativo y por lo tanto no es 100% certero debido a que los estándares de comparación de las fases cristalinas provienen del análisis de TiO_2 en polvo y en este trabajo se analizaron muestras sólidas de TiO_2 soportado.

Adicionalmente, se calculó el tamaño de los cristales usando la ecuación de Debye-Scherrer y los resultados fueron comparados con los de Song *et al.* (2009) (**Tabla 13**). El tamaño de los cristales de anatasa varió de 4-23 nm para los TNT-A y de 15-64 nm para los TNT-O. Por su parte, el tamaño de los cristales de rutilo fue de 24 nm en el caso de los TNT-A y de 7 y 100 nm en el caso de los TNT-O. Por su parte, en los TNT obtenidos por Song *et al.* (2009) la fase anatasa estuvo presente al 100% con un tamaño de cristal de 25 nm. En este sentido, el mayor tamaño de los cristales de los TNT-O con respecto a los TNT-A, también fue atribuido a la mayor temperatura de templado aplicada en la síntesis de los TNT-O.

Tabla 13. Tamaños de cristalita.

Fases cristalinas del TiO_2	TNT-A	TNT-O	Song <i>et al.</i> (2009)
Anatasa	4-23 nm Promedio= 12 nm	15-64 nm Promedio= 28 nm	25 nm
Rutilo	24 nm	7 y 100 nm	N/A

Algunos investigadores [Bruenella *et al.*, 2007, Xiao *et al.*, 2008; Mahajan *et al.*, 2008; Chang *et al.*, 2009 y Liang *et al.*, 2009] han demostrado que la fase anatasa posee muy buena actividad fotocatalítica, pero la mezcla de las fases anatasa/rutilo en una relación aproximada de 70:30 resulta ser mejor que la fase anatasa al 100%. Esta relación difiere un poco de la relación de cristalinidad encontrada en este trabajo, la cual fue aproximadamente 86:14. Sin embargo, la simple evaluación del porcentaje de las fases cristalinas del TiO_2 no es suficiente para determinar las propiedades fotocatalíticas de los TNT debido a que, sus propiedades fisicoquímicas, texturales, superficiales y estructurales tales como, la morfología superficial, el espesor de la capa de TiO_2 , la composición cristalina, el tamaño de los cristales, el área superficial, la distribución del tamaño de partícula, la porosidad, la banda prohibida y la densidad de grupos hidroxilo en la superficie del semiconductor, tienen un papel fundamental sobre la η_d fotocatalítica [Bruenella *et al.*, 2007], por tal razón, en la sección 9.4 se muestran los resultados de la evaluación de actividad fotocatalítica de los TNT mediante la degradación de naranja de metilo.

9.4. Estudio de la actividad fotocatalítica de los TNT

Con el propósito de medir la actividad fotocatalítica de los TNT y encontrar al de mejor fotoactividad, se realizaron pruebas de degradación de NM, como un colorante estándar, en función de la concentración y del pH inicial.

9.4.1. Determinación de la máxima absorción de luz del NM al pH natural

Los resultados del barrido espectral (200-700 nm) para encontrar la longitud de onda a la cual el NM sin ajuste de pH absorbe la mayor cantidad de luz (λ_{max}) se muestran en la **Figura 33**.

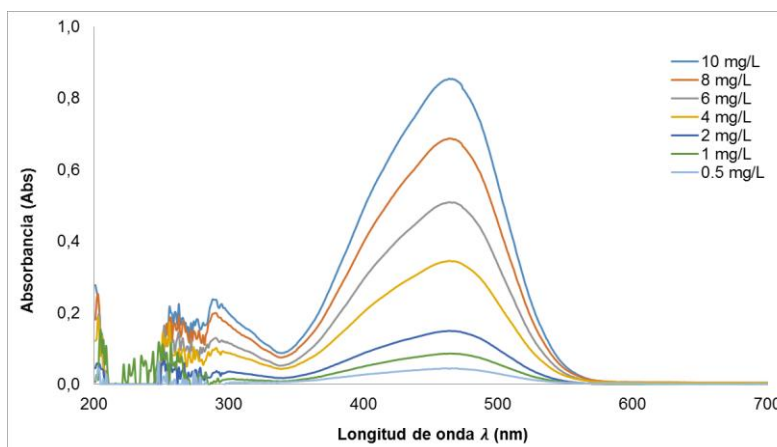


Figura 33. Barrido espectral (200-700 nm) de las soluciones de NM (sin ajuste de pH) preparadas a 10, 8, 6, 4, 2, 1 y 0.5 mg/L.

La **Figura 33** evidenció que para cada concentración de NM al pH natural (5.6) la λ_{\max} fue 463 nm.

9.4.2. Preparación de la curva de calibración

La **Figura 34** corresponde a la curva de calibración generada con los valores de concentración del NM al pH natural (5.6 unidades) frente a la absorbancia encontrada a la λ_{\max} .

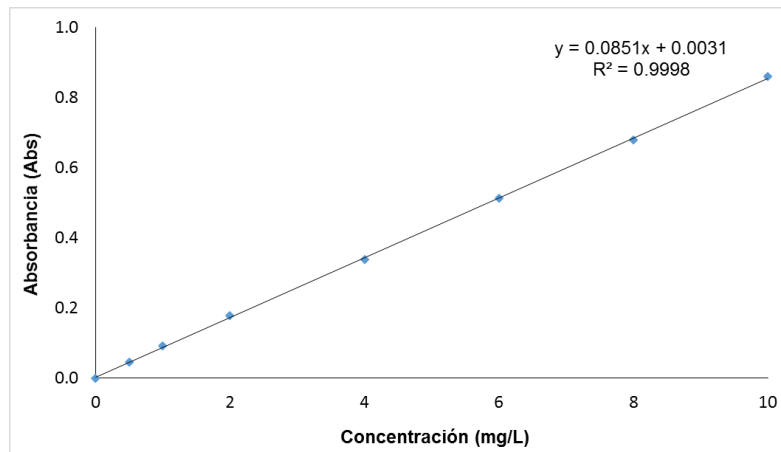


Figura 34. Curva de calibración para el NM al pH natural (λ_{\max} = 463).

Dicha curva mostró un comportamiento lineal el cual se ajustó a la ecuación $y = 0.0851X + 0.0031$ con un coeficiente de correlación $R^2 = 0.9998$.

9.4.3. Ensayos de degradación fotocatalítica

9.4.3.1. Efecto de la concentración inicial

En la **Figura 35** se muestran los resultados de los ensayos de actividad de los TNT-A y los TNT-O en función de la concentración inicial del NM.

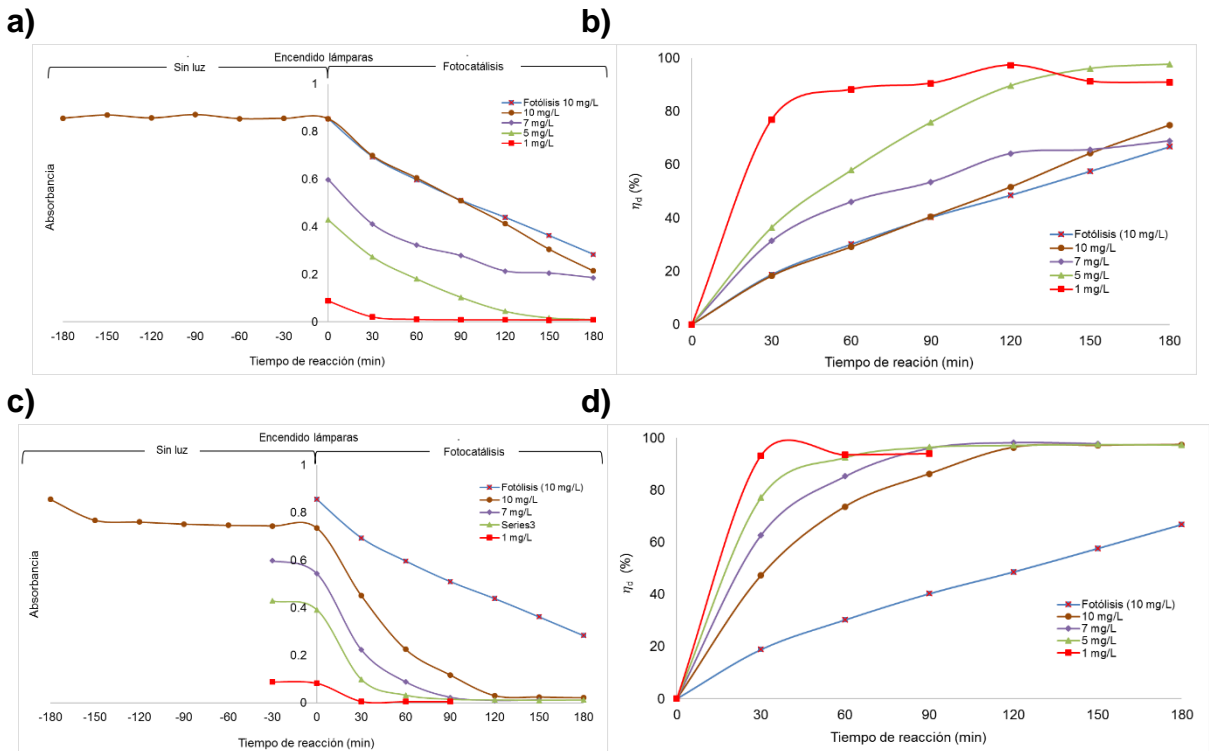


Figura 35. Efecto de la concentración inicial sobre la eficiencia de degradación (η_d) del NM ($V_{NM} = 20$ mL, $\lambda = 463$ nm) sin ajuste de pH usando a) y b) los TNT-A y c) y d) los TNT-O.

Los ensayos fotocatalíticos se realizaron para concentraciones iniciales de NM que variaron de 1 a 10 mg/L sin ajustar el pH. Las eficiencias de degradación fueron comparadas con las obtenidas por fotólisis. Pevio a estos ensayos los TNT se introdujeron en las soluciones de NM y se guardaron en ausencia de la luz con el propósito de establecer el equilibrio de adsorción y desorción del colorante dentro de los TNT. Se determinó que a lo largo de 180 min y antes de encender las lámparas la adsorción del NM fue mínima cuando se usaron los TNT-A (**Figura 35a**), mientras que cuando se usaron los TNT-O, en los primeros 30 min se observó una fuerte reducción de la absorbancia y posteriormente ya no se observaron cambios significativos (**Figura 35c**), lo cual indicó que con los TNT-O sí hubo adsorción del colorante y que por lo tanto, 30 min fueron suficientes para alcanzar el equilibrio. Adicionalmente, en el caso de los TNT-O la absorbancia del NM para la concentración de 10 mg/L se tomó a los 833 min permaneciendo constante en 0.734 unidades, es decir, sin variaciones entre el minuto 180 y el 833.

En el caso de los TNT-A las curvas de eficiencia contra tiempo (**Figura 35b**) exhibieron que a los 180 min de reacción las η_d obtenidas para cada concentración estudiada alcanzaron; 74.9%: 10 mg/L, 69%: 7 mg/L, 97.7%: 5 mg/L y 90.9%: 1 mg/L. Particularmente para la concentración de 1 mg/L, a los 120 minutos de reacción se alcanzó una η_d máxima de 97.4%. Así, se determinó que a las más altas

concentraciones de NM la eficiencia fotónica se redujo debido a la intensa coloración de las soluciones que en cierto grado impidió que la luz penetrara hasta la superficie del fotocatalizador al mismo tiempo que se bloqueó la generación de sitios activos. Por lo tanto, la eficiencia de degradación se vio afectada. Por otra parte, la generación de productos intermedios que pudieron quedar adsorbidos sobre el fotocatalizador, probablemente afectaron las velocidades de degradación.

Adicionalmente se evaluó la degradación del NM por fotólisis (fotodegradación) para una concentración inicial de 10 mg/L, la cual alcanzó una eficiencia máxima de 66.7% en 180 min. De manera particular, al analizar la curva de degradación fotocatalítica para la concentración de 10 mg/L, se observó que en los primeros 90 minutos de reacción ésta sigue la misma tendencia que la curva de fotodegradación, lo cual indicó que las velocidades de fotodegradación y degradación fotocatalítica son iguales hasta el minuto 90. Así, se determinó que durante 90 minutos la degradación fotocatalítica del NM con los TNT-A se debió a la fotólisis directa ($\text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{H}^\bullet + \text{OH}^\bullet$) y que después de este tiempo se debió a la hidroxilación ($\text{OH}^\bullet + \text{h}^+ \rightarrow \text{OH}^+$) [Tsong y Chi, 1991].

En el caso de los TNT-O las curvas de eficiencia contra tiempo (**Figura 35d**) exhibieron que a los 60 minutos de reacción la η_d decreció de 93.6% a 73.7% conforme la concentración inicial incrementó de 1 a 10 mg/L. Además, se observó que para todas las concentraciones estudiadas más del 94% de NM fue degradado a los 120 min y que estas eficiencias se mantuvieron aproximadamente constantes hasta los 180 min de reacción. Al término de la reacción se obtuvieron las siguientes eficiencias; 97.4%: 10 mg/L, 97.8%: 7 mg/L y 97.3%: 5 mg/L. Para la concentración de 1 mg/L, la η_d se pudo medir hasta los primeros 90 minutos de transcurrida la reacción, ya que después de este tiempo se obtuvieron lecturas de absorbancia negativas. Por lo tanto, se determinó que a los 180 min la η_d del NM para 1 mg/L estuvo muy cerca del 100%. Se determinó también que a medida que la concentración aumenta, la adsorción del NM afecta las velocidades de degradación al disminuir la disponibilidad de sitios catalíticos para la formación de radicales. Por el contrario, como lo mencionó Ahmed *et al.* (2011) a bajas concentraciones el número de sitios catalíticos no es un factor limitante y tanto las eficiencias como las velocidades de degradación son favorecidas.

Los ensayos de fotólisis para una concentración inicial de 10 mg/L también se realizaron con los TNT-O, donde la eficiencia de fotodegradación del NM a los 180 min de reacción alcanzó 66.8%, mientras que la η_d fotocatalítica para la misma concentración alcanzó 97.4%. Esta diferencia en las eficiencias de degradación se observó desde el minuto 30, demostrando así que al incorporar los TNT-O tanto la cinética como la degradación del NM mejoraron significativamente.

En relación a lo anterior, Okamoto *et al.* (1985a,b) mencionaron que entre más iones OH^- sean adsorbidos sobre la superficie de los TNT, más OH^\bullet podrían ser generados ($\text{OH}^- + \text{h}^+ \rightarrow \text{OH}^\bullet$) y que por lo tanto, la formación de OH^\bullet debería ser el paso determinante de la velocidad de degradación. Así, para una determinada concentración de fotocatalizador, cuando se trabaja con bajas concentraciones iniciales muchos OH^- son adsorbidos sobre la superficie de los TNT y la producción de OH^\bullet se incrementa, por lo tanto, las η_d son altas. Por el contrario, a las más altas concentraciones iniciales, las moléculas de NM que compiten con los iones OH^- por los sitios catalíticos, se adsorben sobre la superficie de los TNT reduciendo la generación de sitios activos y por lo tanto la producción de OH^\bullet , por lo que las η_d también disminuyen [Hailei *et al.*, 2012]. En este sentido, las aseveraciones de Hailei *et al.* (2012) cuando se trabaja con altas concentraciones, son poco significativas para el caso de los TNT-O a pesar de la adsorción que se registró en los primeros 30 min.

Entonces, al comparar las η_d obtenidas con los dos tipos de fotocatalizadores, se observa que las más altas η_d en el menor tiempo fueron provistas por los TNT-O, con lo que los TNT-O demostraron tener mejor fotoactividad que los TNT-A. Estos resultados coinciden con los encontrados por Sohn *et al.* (2008), donde además de una buena composición de fases cristalinas, este resultado podría ser atribuido a la mayor área superficial que otorgan los TNT-O respecto a los TNT-A. En este sentido, el área superficial específica de los TNT no se pudo determinar por la técnica de fisisorción de N_2 , ya que para realizar este análisis se requiere conocer el peso del TiO_2 . Para esto, el área superficial específica de los TNT-A se estimó empleando las consideraciones de Song *et al.* (2009), las cuales, para calcular el área específica utilizan el espesor de la capa nanotubular y sobreestiman la masa del TiO_2 al suponer una capa condensada y compacta de óxido con una densidad de 3.8 g/cm^3 . Así, el área estimada específica de los TNT será el inverso del peso de la película de TiO_2 . Por lo tanto, el área estimada específica de los TNT-A fue $3.06 \text{ m}^2/\text{g}$, la cual está de acuerdo con los valores obtenidos por Song *et al.* (2009) para TNT sintetizados en un electrolito de HF a 25 V por 45 min. De esta forma, al depender de la longitud de los TNT para calcular el área superficial y sabiendo que la longitud de los TNT-O fue mucho mayor que la longitud de los TNT-A, se estima que los TNT-O poseen mayor área superficial específica que los TNT-A. Este hecho podría explicar por qué la adsorción de NM registrada con los TNT-O fue poco significativa al no afectar la adsorción de OH^- , como lo mencionaron Hailei *et al.* (2012).

Así, cuando se dispone de gran área superficial, aumenta la disponibilidad de sitios activos y más pares electrón-huecos pueden ser fotogenerados para reaccionar con los iones OH^- adsorbidos y acelerar la producción de OH^\bullet , lo que origina mayor eficiencia en la reacción. En el **Anexo 3** se muestran imágenes del progreso de la degradación del NM para cada concentración estudiada.

9.4.3.2. Cinética de la reacción de degradación del naranja de metilo

En la **Figura 35a** se pueden apreciar las cinéticas de degradación que sigue el NM a diferentes concentraciones cuando se usaron los TNT-A. En la **Tabla 14** se muestran las constantes cinéticas aparentes y los coeficientes de correlación obtenidos para diferentes órdenes de reacción¹⁵ ($n= 0$, $n= 1$ y $n= 2$). Para las concentraciones de 1 y 7 mg/L la reacción se ajusta a una cinética de segundo orden, lo cual significa que la velocidad de reacción depende en gran medida de la concentración de NM. Para 5 mg/L y para el proceso de fotólisis (10 mg/L) la reacción se ajusta a una cinética de orden 1, lo que significa que la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración de NM. Finalmente, para la concentración de 10 mg/L la reacción obedece a una cinética de orden cero, lo que significa que la velocidad de reacción es constante e independiente de la concentración de NM.

Tabla 14. Constantes cinéticas (k) y coeficientes de regresión lineal (R^2) de los modelos cinéticos aplicados a la degradación del NM a diferentes concentraciones iniciales usando los TNT-A.

Concentración, Temperatura	Cinética de orden cero		Cinética de primer orden		Cinética de segundo orden	
	K ($\text{mgL}^{-1}\text{min}^{-1}$)	R^2	K (min^{-1})	R^2	K ($\text{Lmg}^{-1}\text{min}^{-1}$)	R^2
1 mg/L, 19.7°C	0.0038	0.4846	0.0138	0.6874	0.0977	0.8325
5 mg/L, 20.1°C	0.0267	0.8977	0.0238	0.9710	0.0616	0.7032
7 mg/L, 21.5°C	0.0246	0.8502	0.0064	0.9421	0.0018	0.9830
10 mg/L, 22.5°C	0.0405	0.9944	0.0074	0.9730	0.0015	0.8750
Fotólisis (10 mg/L, 26°C)	0.0354	0.9802	0.0059	0.9937	0.0011	0.9480

En la **Figura 35c** se pueden apreciar las cinéticas de degradación que sigue el NM a diferentes concentraciones cuando se usaron los TNT-O. En la **Tabla 15** se indican las constantes cinéticas aparentes y los coeficientes de correlación obtenidos para diferentes órdenes de reacción ($n= 0$, $n= 1$ y $n= 2$). Para las concentraciones de 7 y 10 mg/L y para el proceso de fotólisis (10 mg/L) la reacción se ajusta a una cinética de primer orden con coeficientes de correlación mayores que 0.9, lo que significa que la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración de NM. Por su parte, las concentraciones de 1 y 5 mg/L indicaron que el modelo cinético de segundo orden fue el adecuado para representar la degradación de NM con los TNT-O, lo cual significa que la velocidad es proporcional al cuadrado de la concentración de NM.

¹⁵ Los órdenes de reacción son independientes del tiempo y de las concentraciones de los reactivos [Petrucci *et al.*, 2003].

Tabla 15. Constantes cinéticas (k) y coeficientes de regresión lineal (R^2) de los modelos cinéticos aplicados a la degradación del NM a diferentes concentraciones iniciales usando los TNT-O.

Concentración, Temperatura	Cinética de orden cero		Cinética de primer orden		Cinética de segundo orden	
	K ($\text{mgL}^{-1}\text{min}^{-1}$)	R^2	K (min^{-1})	R^2	K ($\text{Lmg}^{-1}\text{min}^{-1}$)	R^2
1 mg/L, 23.9°C	0.0037	0.4116	0.0368	0.6586	0.3837	0.7960
5 mg/L, 22.4°C	0.0202	0.5250	0.0214	0.8212	0.0673	0.9052
7 mg/L, 23.7°C	0.0319	0.6537	0.0306	0.9358	0.0758	0.7695
10 mg/L, 22.9°C	0.0497	0.7807	0.0233	0.9596	0.0277	0.8860
Fotólisis (10 mg/L, 29°C)	0.0355	0.9794	0.0059	0.9937	0.0011	0.9483

9.4.3.3. Efecto del pH inicial

Como los valores de pH pueden variar con la calidad del efluente se realizaron experimentos para examinar el efecto del pH inicial de las soluciones de NM sobre la actividad fotocatalítica. Como se muestra en la **Figura 36**, para cada pH ajustado de 1 a 12 primero se determinó la λ_{max} al realizar un barrido espectral de 300-600 nm. Las λ_{max} (nm) encontradas para cada pH fueron las siguientes: $\lambda_{\text{max-pH 1}} = 507$, $\lambda_{\text{max-pH 3}} = 503$, $\lambda_{\text{max-pH 5.6 (natural)}} = 463$, $\lambda_{\text{max-pH 7}} = 464$, $\lambda_{\text{max-pH 10}} = 464$, $\lambda_{\text{max-pH 12}} = 464$.

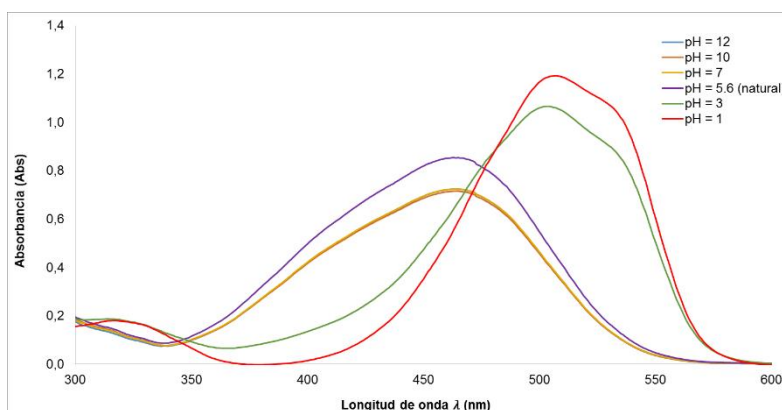


Figura 36. Barrido espectral (300-600 nm) de las soluciones de NM con ajuste de pH.

Una vez establecidas las λ_{max} se realizaron los ensayos fotocatalíticos y los resultados se muestran en la **Figura 37**. Antes de cada corrida los TNT fueron introducidos en 20 mL de la solución de NM y permanecieron aislados de la luz durante 30 min con la finalidad de alcanzar el equilibrio de adsorción y desorción.

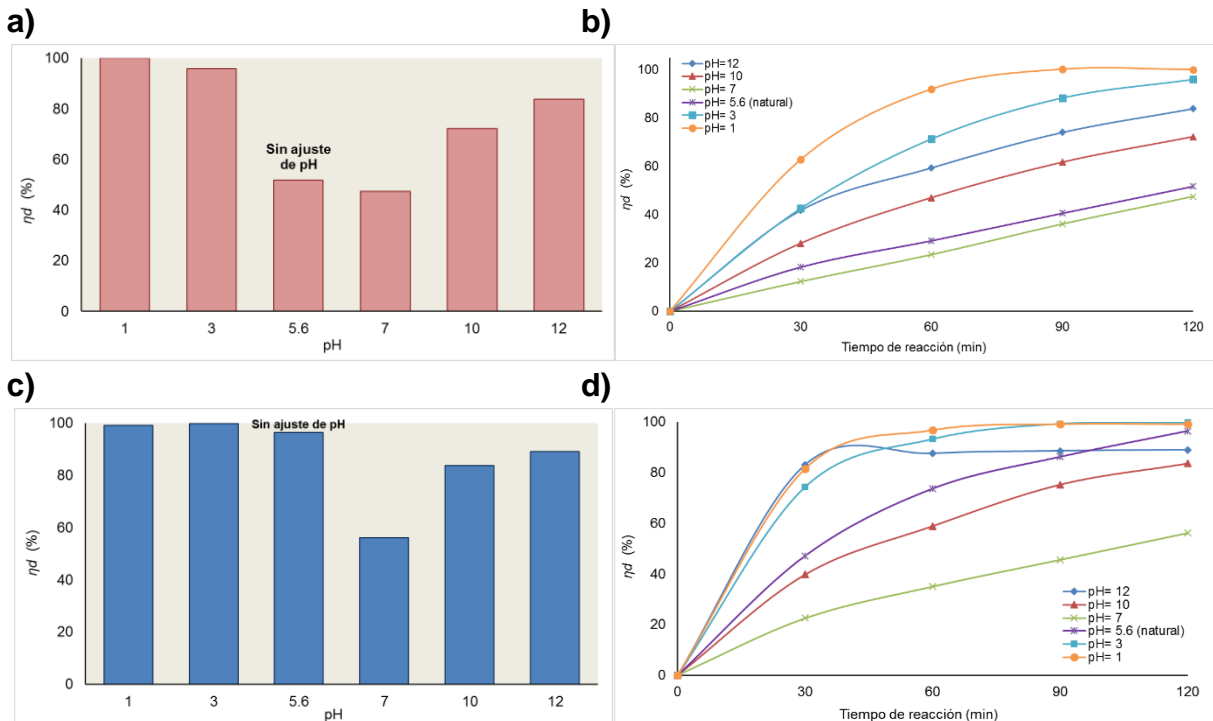


Figura 37. Efecto del pH inicial de la solución sobre la eficiencia de degradación (η_d) del NM ($C_{NM}= 10$ mg/L, $V_{NM}= 20$ mL) bajo iluminación UV (254 nm) por 120 min usando a) y b) los TNT-A y c) y d) los TNT-O.

En las **Figura 37a** y **Figura 37b** se muestran los resultados de los ensayos de actividad con los TNT-A. Estas figuras indicaron que al modificar el pH inicial de la solución de NM a valores fuertemente ácidos y fuertemente básicos la η_d mejoró, y que las mayores η_d se obtuvieron a valores de pH fuertemente ácidos. La más alta η_d se observó a pH 1 y fue de 100% a los 120 min de reacción. Una eficiencia de 95.9% se alcanzó a pH 3. En solución alcalina la máxima η_d se alcanzó a pH 12 y fue de 83.8%. A pH 10 se alcanzó una eficiencia de 72.1%. Para el pH natural (pH= 5.6) la η_d fue de 51.7% y la más baja η_d se registró a pH neutro y fue de 47.4%.

En las **Figura 37c** y **Figura 37d** se muestran los resultados de los ensayos de actividad con los TNT-O. Por su parte, estas figuras indicaron que a los 120 min de reacción la η_d del NM al pH natural se redujo con los valores de pH neutro y alcalinos e incrementó al acidificar la solución. Así, se obtuvieron las siguientes eficiencias de degradación: $\eta_{d-pH 1} = 99.1\%$, $\eta_{d-pH 3} = 99.8\%$, $\eta_{d-pH 5.6 \text{ (natural)}} = 96.4\%$, $\eta_{d-pH 7} = 56.1\%$, $\eta_{d-pH 10} = 83.6\%$ y $\eta_{d-pH 12} = 89\%$. Por lo tanto, las más altas eficiencias fueron alcanzadas a valores de pH ácidos incluyendo al pH natural y la más baja η_d fue registrada para el pH neutro al igual que sucedió cuando se usaron los TNT-A.

La razón por la cual la η_d del NM depende del pH de la solución se debe a factores competitivos tales como la carga superficial del fotocatalizador, la adsorción-

desorción del NM sobre la superficie de los TNT y el potencial de oxidación de la banda de valencia del TiO_2 [Shankar *et al.*, 2004, Hailei *et al.*, 2012]. Este fenómeno es bien conocido en la literatura y se denomina *punto de carga cero*¹⁶ del TiO_2 , lo que significa que bajo este pH ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$) los TNT fueron cargados positivamente (superficie con carga positiva: iones H^+) y adsorbieron moléculas de NM por atracción electrostática y por el contrario, para valores de $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$, los TNT fueron cargados negativamente (superficie con carga negativa: iones OH^-) y la adsorción de las moléculas de NM se volvió más débil debido a las fuerzas repulsivas. Sin embargo, los OH^- fueron producidos ($\text{OH}^- + \text{h}^+ \rightarrow \text{OH}^\bullet$) y pudieron reaccionar rápidamente con las moléculas de NM. El PZC de los TNT pudo haber estado cercano a la neutralidad, de ahí que a $\text{pH} = 7$ se obtuvieron las más bajas η_d .

Al comparar las **Figura 37b** y **Figura 37d**, para cada pH correspondiente se observa que las cinéticas de degradación son diferentes, resultando ser mayores cuando se usaron los TNT-O. Además, al término de la reacción, para cada pH correspondiente se obtuvieron η_d similares con ambos fotocatalizadores (preferentemente mayores con los TNT-O), excepto a pH natural. Así, al comparar las η_d obtenidas a pH natural se observó que a los 120 min de reacción una degradación de 96.4% fue alcanzada con los TNT-O mientras que los TNT-A registraron una η_d de 51.7%.

Por lo tanto, una vez más se comprobó que la mejor actividad fotocatalítica fue proporcionada por los TNT-O, debido probablemente a que poseen mayor área superficial que los TNT-A. En el **Anexo 4** se muestran imágenes del progreso de la degradación del NM a los diferentes valores de pH estudiados.

Adicionalmente, durante el transcurso de la reacción fotocatalítica los cambios de pH de todas las soluciones estudiadas fueron monitoreados. En la **Figura 38** se muestran los resultados de las variaciones de pH para la solución de NM con concentración de 10 mg/L.

¹⁶ El punto de carga cero (PZC) se define como el pH al cual un sólido no tiene carga superficial neta. Para el TiO_2 el PZC se encuentra en el rango de 4.5-7 [Chong *et al.*, 2010; Ahmed, *et al.*, 2011]. Para la mayoría de los contaminantes comunes el valor del PZC oscila entre 3 y 5 [Andreozzi *et al.*, 1999].

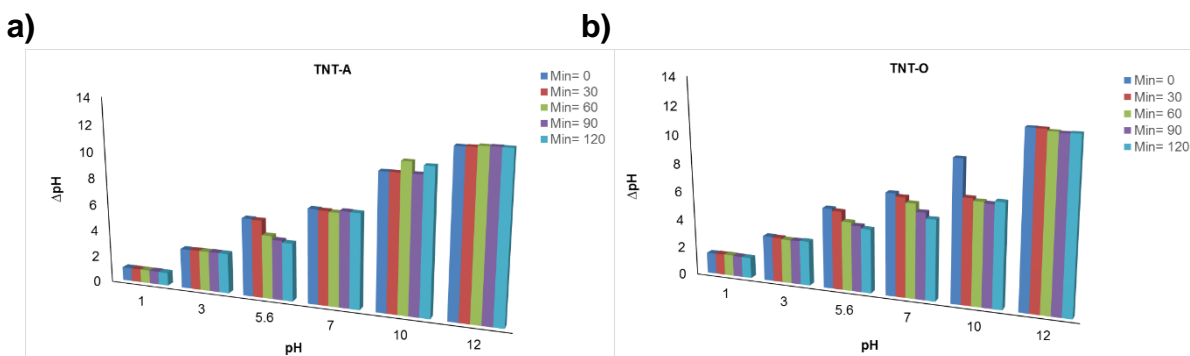


Figura 38. Variación de los diferentes valores de pH analizados ($C_{NM}= 10 \text{ mg/L}$, $V_{NM}= 20 \text{ mL}$) en función del tiempo de reacción usando a) los TNT-A y b) los TNT-O.

Los resultados de la **Figura 38a** no mostraron diferencias notables en el pH, excepto cuando se trabajó con la solución de NM al pH natural, el cual disminuyó gradualmente de 5.8 a 4.3 a los 120 min de reacción. Esta variación en el pH inicial de la solución puede ser atribuida a la formación de productos intermedios ácidos.

Por su parte, los resultados de la **Figura 38b** no mostraron diferencias significativas en el pH cuando se trabajó con soluciones de NM fuertemente ácidas ($\text{pH}= 1$ y $\text{pH}= 3$) y fuertemente básicas ($\text{pH}= 12$). Para $\text{pH}= 10$, este parámetro se redujo bruscamente hasta 7.2 en los primeros 30 min y a pH neutro y natural, la disminución fue paulatina hasta alcanzar valores respectivos de 5.6 y 4.5 al término de la reacción, lo cual puede ser atribuido a la formación de productos intermedios ácidos y/o a la altamente probable formación de CO_2 en solución al llevarse a cabo la mineralización del NM ($\text{OH}^- + \text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{iones inorgánicos}$).

9.4.4. Reducción de la actividad fotocatalítica

Debido a que el uso prolongado de los fotocatalizadores conduce a una reducción de la eficiencia fotocatalítica lo cual se traduce como una pérdida de fotoactividad [Sohn *et al.*, 2008; Miranda-García *et al.*, 2010], se realizó un análisis de la estabilidad de los TNT mediante el examen de su capacidad para facilitar la degradación del NM después de varios periodos de uso. Así, la reducción de la actividad fotocatalítica de los TNT se midió experimentalmente al reproducir un mismo ensayo fotocatalítico después de nueve ciclos (1 ciclo = 3 horas). Los resultados se muestran en la **Figura 39**.

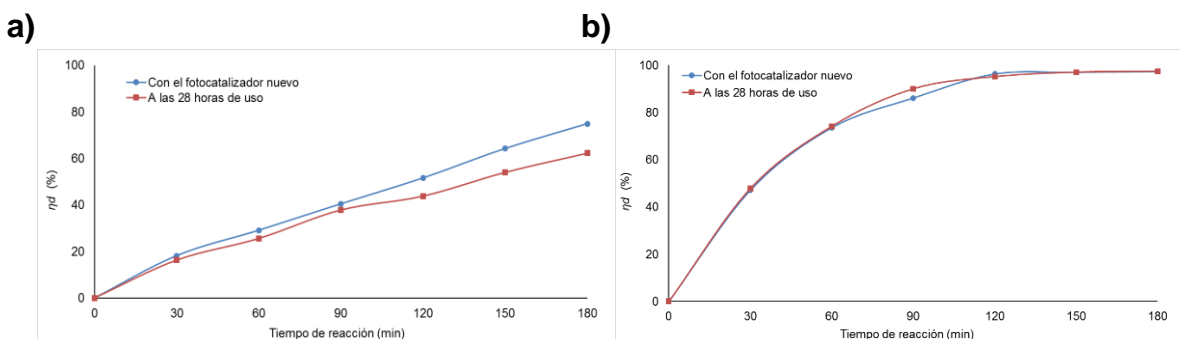


Figura 39. Reducción de la η_d del NM ($C_{NM}= 10$ mg/L, $V_{NM}= 20$ mL) al pH natural sobre la actividad fotocatalítica de los a) TNT-A y b) TNT-O.

En la **Figura 39a**, de 0 a 30 min se puede observar una pequeña diferencia en la velocidad inicial (disminución), la cual va aumentando con el tiempo hasta que los TNT-A reducen su η_d en un 12.6% a las 28 horas de uso. Por su parte, la **Figura 39b** demostró que la degradación del NM no fue alterada y es altamente reproducible por lo menos hasta las 28 horas, donde más del 95% fue degradado y que por lo tanto, los TNT-O no registraron pérdida de actividad en este tiempo. Por otro lado, al observar físicamente los TNT, después de 28 horas tanto los TNT-A como los TNT-O exhibieron una superficie desgastada y opaca.

Además, mediante el cálculo de la vida media del NM también se pudo determinar si hubo reducción de la actividad fotocatalítica. Los resultados teóricos del $t_{1/2}$ se encuentran en la **Tabla 16** y fueron comparados con el $t_{1/2}$ experimental al cual se logró reducir a la mitad ($C = 0.5 C_0$) la concentración inicial (10 mg/L) del NM.

Tabla 16. Tiempo de vida media ($t_{1/2}$) del NM ($C_{NM}= 10$ mg/L, $V_{NM}= 20$ mL) al pH natural después de nueve ciclos de uso de los TNT.

Tiempo de uso de los TNT (h)	Constantes de velocidad de reacción		$t_{1/2}$ teórico (min)	$t_{1/2}$ experimental ¹ (min)
	Orden cero k (mg L ⁻¹ min ⁻¹)	Orden uno k (min ⁻¹)		
TNT-A	3	0.0405	--	123
	28	0.0335	--	149
TNT-O	3	--	0.0233	30
	28	--	0.0228	30

¹ Estimados por el método gráfico.

En la **Tabla 16** se puede observar que existen diferencias entre los $t_{1/2}$ teóricos y experimentales. Sin embargo, tanto los $t_{1/2}$ teóricos como los experimentales, coinciden en que los TNT-A sí redujeron su actividad a las 28 horas de uso, mientras que los TNT-O mantuvieron su actividad fotocatalítica durante este periodo. La reducción de la actividad fotocatalítica de los TNT-A fue atribuida al ensuciamiento por oclusión de productos de reacción en los poros del fotocatalizador.

9.5. Degradación fotocatalítica de los contaminantes emergentes

Los ensayos de degradación fotocatalítica de los CE se llevaron a cabo con los TNT-O, los cuales presentaron la mejor fotoactividad.

9.5.1. Selección de los contaminantes emergentes

Los contaminantes emergentes BPA y NF (**Figura 40**) fueron seleccionados con base en los criterios de selección indicados en la **Tabla 8**.

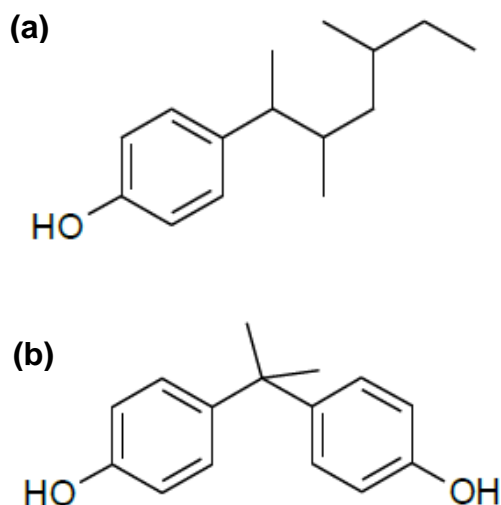


Figura 40. Moléculas de (a) Nonilfenol y (b) Bisfenol A [Elaboradas por el autor].

9.5.2. Estabilidad de los contaminantes emergentes

La **Figura 41** corresponde a la estabilidad de los CE en agua ultrapura a 4°C.

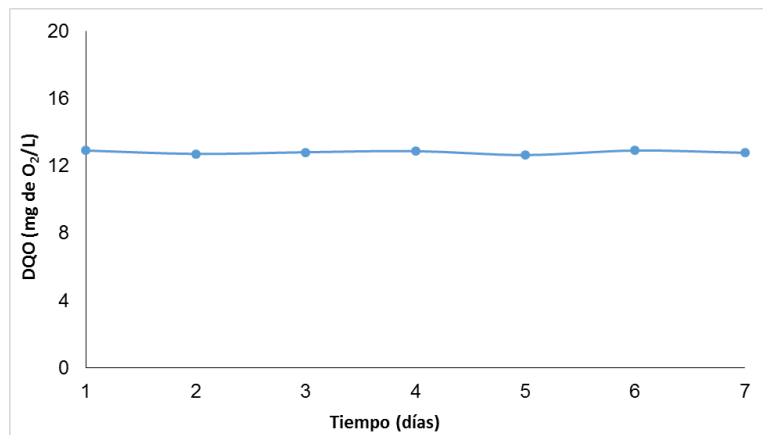


Figura 41. Estabilidad de los contaminantes emergentes en agua ultrapura.

El resultado de estabilidad de los CE mostró que durante 7 días consecutivos la DQO de la solución se mantuvo en 13 mg/L. Por lo tanto, se asignó al menos una semana como fecha de caducidad del agua ultrapura fortificada con BPA y NF.

9.5.3. Ensayos de degradación fotocatalítica en agua ultrapura fortificada

Previo a los ensayos de degradación fotocatalítica se realizaron curvas de calibración en un intervalo de 25 a 1000 $\mu\text{g/L}$ para determinar por GC-MS la concentración residual de los CE en agua ultrapura a pH natural (6 unidades).

La **Figura 42** corresponde a las curvas de calibración del NF y el BPA generadas con los valores de concentración frente a los valores de área bajo la curva resultantes de la integración de los picos característicos de cada compuesto. Dichas curvas mostraron un comportamiento lineal con coeficientes de correlación mayores que 0.9.

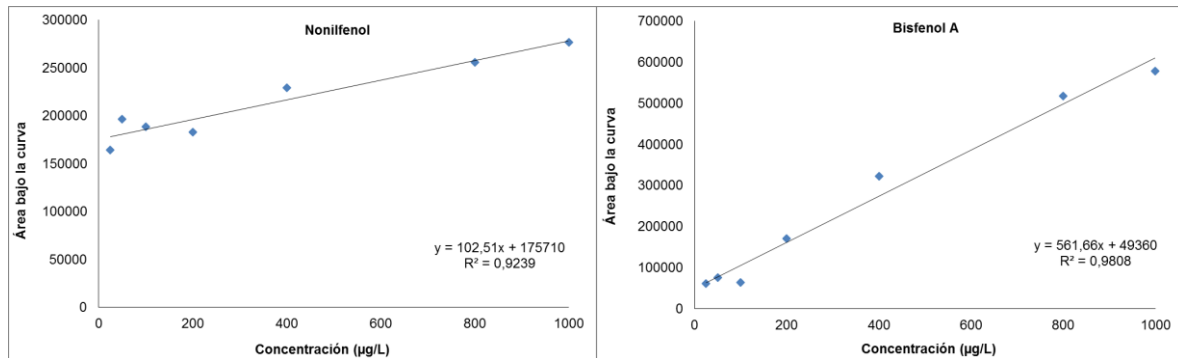


Figura 42. Curvas de calibración del Nonilfenol y Bisfenol A en agua ultrapura a pH natural (pH= 6).

Los ensayos de degradación fotocatalítica en agua ultrapura fortificada al pH natural se realizaron para una concentración inicial de 1000 $\mu\text{g/L}$. La **Figura 43** corresponde a los resultados de η_d fotocatalítica de los CE en agua ultrapura fortificada obtenidos por GC-MS.

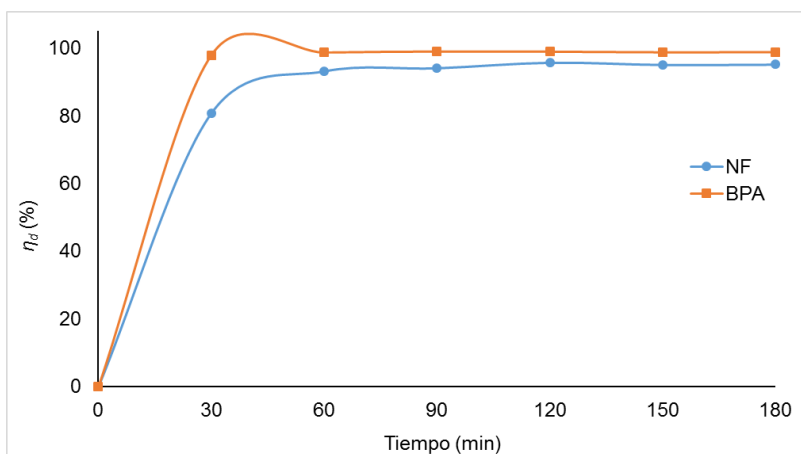


Figura 43. Eficiencia de degradación de los contaminantes emergentes en agua ultrapura fortificada sin ajuste de pH usando los TNT-O.

Antes de cada ensayo los TNT-O fueron introducidos en 20 mL de agua ultrapura fortificada y permanecieron 30 min aislados de la luz con la finalidad de alcanzar el equilibrio de adsorción y desorción. Las η_d de los CE fueron comparadas entre sí como se muestra en la **Figura 43**, donde se observó que hubo mayor selectividad hacia la degradación del BPA al obtenerse las más altas eficiencias respecto al NF. Así, las curvas de eficiencia contra tiempo exhibieron que a los 180 min de reacción las η_d obtenidas para cada contaminante alcanzaron 95.2% y 98.8% para el NF y el BPA, respectivamente.

Al analizar a detalle las curvas de degradación fotocatalítica del NF y el BPA, se observó que éstas siguen la misma tendencia y que en los primeros 30 minutos de reacción alcanzaron 80.8% y 97.9% de eficiencia, respectivamente. Estas η_d corresponden a una concentración mucho menor que 25 $\mu\text{g/L}$ (el punto más pequeño de la curva de calibración). Por lo tanto, para conocer la concentración residual de CE correspondiente al avance de la reacción se tendría que extrapolar, por esta razón se prefirió trabajar solamente con valores de eficiencia. Así, a los 60 minutos la η_d del NF alcanzó 93.2 % y el BPA 98.7%. La η_d del BPA continuó constante hasta el término de la reacción, indicando entonces que de 30-60 minutos fueron suficientes para alcanzar la máxima η_d . En el caso del NF un 93-96% de degradación máxima se alcanzó en un periodo de 60-120 minutos. En este sentido, es importante considerar también que los CE permanecieron en contacto con los TNT-O durante 30 min en la oscuridad, de donde se derivó una muy fuerte adsorción que redujo la concentración inicial de los CE en la matriz acuosa, lo cual probablemente permitió alcanzar altas eficiencias en corto tiempo.

Adicionalmente, durante el transcurso de la reacción fotocatalítica, el pH, la temperatura y la DQO fueron monitoreados y los resultados se muestran en la **Figura 44**.

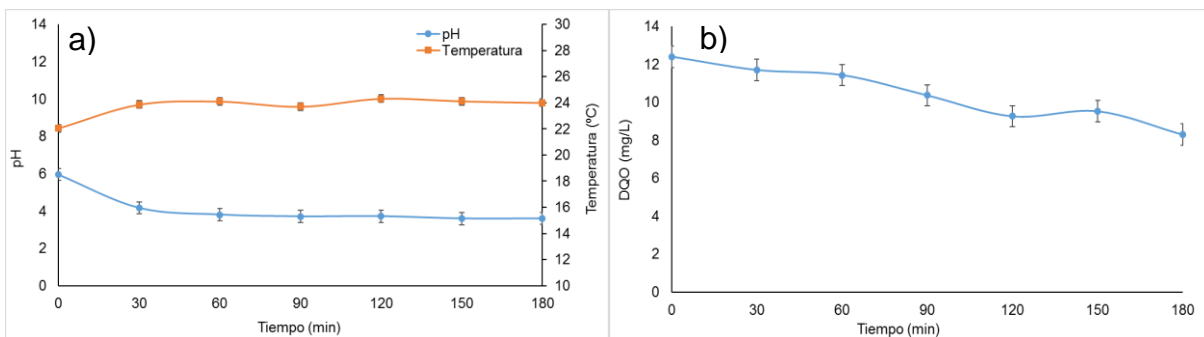


Figura 44. Variación de parámetros fisicoquímicos en el agua ultrapura fortificada ($C_0 = 1000 \mu\text{g/L}$, $V_0 = 20 \text{ mL}$) en función del tiempo a) pH y Temperatura y b) DQO.

Los resultados de la **Figura 44a** indicaron que el pH del agua ultrapura fortificada disminuyó de 6 a 4.2 en los primeros 30 minutos y continuó disminuyendo gradualmente hasta 3.6 unidades con el avance de la reacción, mientras que por otro lado la temperatura aumentó 2 grados respecto a la temperatura inicial y después se mantuvo constante en $24 \text{ }^\circ\text{C}$ durante toda la reacción. En este sentido, la disminución del pH puede ser atribuida a la formación de productos intermedios ácidos y CO_2 al llevarse a cabo las reacciones de degradación de los CE y el aumento de la temperatura se debió a la irradiación de las lámparas.

Por otro lado, los resultados de la **Figura 44b** indicaron que la DQO disminuyó gradualmente con el avance de la reacción. Este parámetro se redujo de 12 a 8 mg/L, es decir, solamente 33% de la DQO adicionada como BPA y NF fue reducida en 180 minutos. Por lo tanto, este resultado indicó que, aunque las η_d de los CE fueron altas (NF= 95.2% y BPA= 98.8%) una concentración residual de DQO (8 mg/L) estuvo presente al final de proceso, probablemente como subproductos de la reacción o como los mismos CE.

9.5.4. Ensayos de degradación fotocatalítica en el agua de rechazo y sintética

En esta etapa, la degradación de los CE no pudo ser determinada por GC-MS debido a variaciones en el método analítico. Por lo tanto, el desempeño de los procesos fotocatalíticos fue analizado de manera indirecta mediante el monitoreo de parámetros fisicoquímicos.

Los ensayos de degradación fotocatalítica de los CE se realizaron en agua de rechazo con y sin ajuste de pH y en agua sintética al pH natural, en este último caso los ensayos fotocatalíticos se realizaron para conocer el efecto de los carbonatos sobre la degradación de los CE. El agua de rechazo proveniente de la planta piloto de nanofiltración se fortificó con $1000 \mu\text{g/L}$ de NF y BPA.

Las matrices acuosas fueron caracterizadas previo a los ensayos fotocatalíticos. El agua de rechazo fue caracterizada antes y después de ser fortificada, al pH natural y con ajuste a pH 1. Los resultados se indican en la **Tabla 17**.

Tabla 17. Caracterización fisicoquímica del agua de rechazo y sintética.

Matriz	Agua de rechazo	Agua de rechazo fortificada a pH natural	Agua de rechazo fortificada a pH 1	Agua sintética a pH natural
Parámetros	Resultados			
pH	8.1	8.3	1.1	7.4
Temperatura (°C)	21.2	21.7	21.6	20.3
Conductividad (µS/cm)	914	956	23,100	101
SDT (mg/L)	492	499	14,360	54
Dureza Total (mg CaCO ₃ /L)	125	--	--	--
Dureza de Ca (mg CaCO ₃ /L)	75	--	--	--
DQO (mg/L)	8	13	12	13
COT (mg/L)	28	144	145	58

Al comparar los resultados de la **Tabla 17** se observó que la conductividad y los SDT potencialmente se elevaron al acidificar fuertemente el agua de pH alcalino, esto significó que una alta concentración de sales se formó debido a la reacción de ácidos y bases conjugadas: **Ácido + Base = Sal + Agua**.

Por otra parte, en el agua de rechazo fortificada la DQO se incrementó debido a la adición de NF y BPA. De la misma forma, la adición de estos compuestos disueltos en metanol contribuyó al incremento en la concentración de COT.

9.5.4.1. Ensayos de degradación fotocatalítica en el agua de rechazo al pH natural

En este caso el proceso fotocatalítico se realizó al pH natural (8 unidades) y los resultados se muestran en la **Figura 45**.

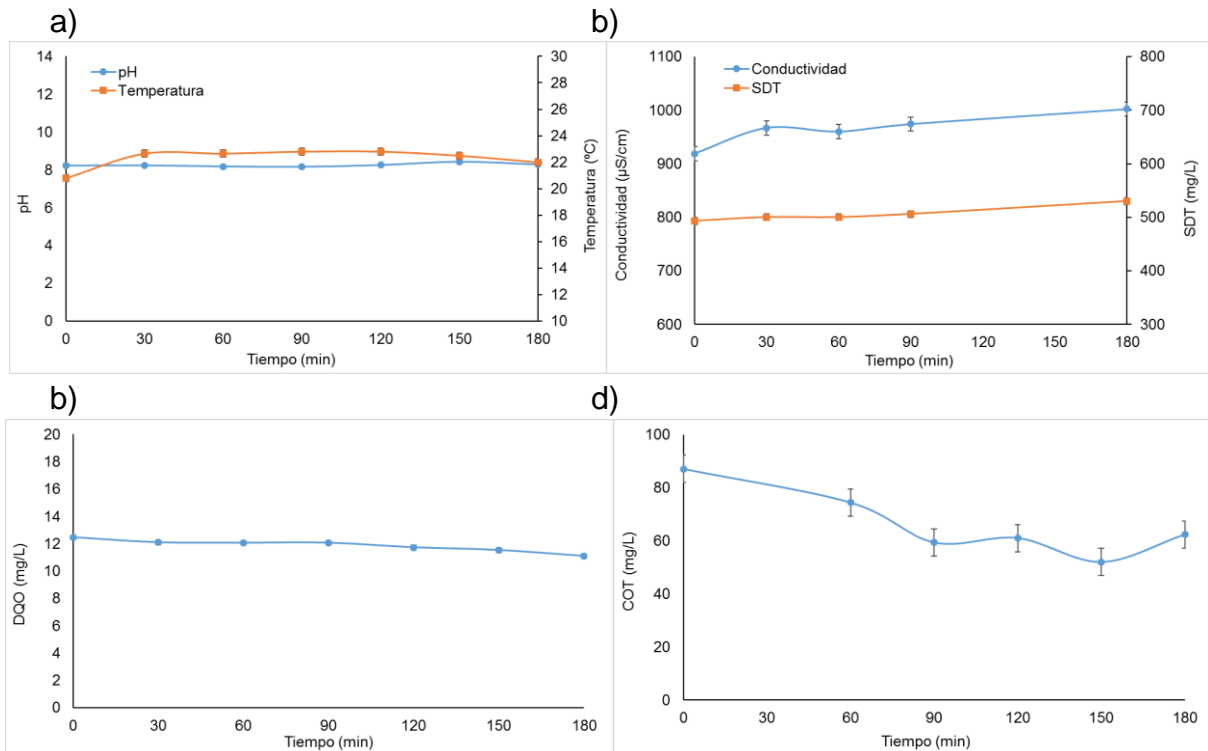


Figura 45. Variación de parámetros fisicoquímicos en el agua de rechazo fortificada con 1000 µg/L al pH natural a) pH y Temperatura, b) Conductividad y SDT, c) DQO y d) COT.

La **Figura 45a** corresponde al monitoreo del pH y la temperatura después del equilibrio. Estos resultados no mostraron variaciones en el pH inicial del agua y la temperatura solamente aumentó 1 °C debido a la irradiación de las lámparas. Así, durante todo el proceso tanto el pH como la temperatura se mantuvieron constantes en 8.3 y 22.6 °C. En el caso de la temperatura era de esperarse que se mantuviera constante debido a que este parámetro siempre fue controlado para que así sucediera, ya que se deseaba operar el proceso fotocatalítico a condiciones normales de temperatura (20-25°C). En el caso del pH, los valores constantes de este parámetro sugieren que una muy alta concentración de sales minerales estuvo presente en el agua de rechazo como era de esperarse en un agua de este tipo.

Por otro lado, los resultados de la **Figura 45b** corresponden al monitoreo de la conductividad y los SDT. Estos resultados indicaron que ambos parámetros aumentaron ligeramente de 919 a 1002 µS/cm y de 493 a 530 mg/L con el avance de la reacción, debido probablemente a la formación de productos con carga.

Por su parte, las **Figura 45c** y **Figura 45d** indicaron que tanto la DQO como el COT disminuyeron gradualmente con el avance de la reacción. Con respecto a la DQO este parámetro se redujo de 13 a 11 mg/L, es decir, solamente 12% de la DQO se redujo en 180 minutos. Con respecto a la concentración inicial de COT ésta se redujo

de 144 mg/L a 87 mg/L durante el equilibrio de adsorción y de 87 mg/L a 62 mg/L durante el proceso fotocatalítico. Durante el equilibrio la disminución en la concentración de COT puede explicarse debido a una fuerte adsorción tanto del BPA y NF como de los compuestos orgánicos presentes naturalmente en el agua de rechazo. Durante el proceso fotocatalítico, las reacciones de mineralización se llevaron a cabo parcialmente y una concentración residual de moléculas orgánicas quedó presente en el agua después de 180 minutos (**Figura 45d**). Adicionalmente, en dicha figura también se observó que durante el proceso se registraron altas y bajas concentraciones de COT, lo cual probablemente se debió a desviaciones en las mediciones o a la frecuente adsorción y desorción de productos y subproductos dentro y fuera de los TNT-O.

9.5.4.2. Ensayos de degradación fotocatalítica en el agua de rechazo con ajuste a pH 1

Dado que las más altas η_d del NM se obtuvieron a valores de pH fuertemente ácidos, el proceso fotocatalítico se llevó a cabo en agua de rechazo con ajuste a pH= 1 y los resultados se muestran en la **Figura 46**.

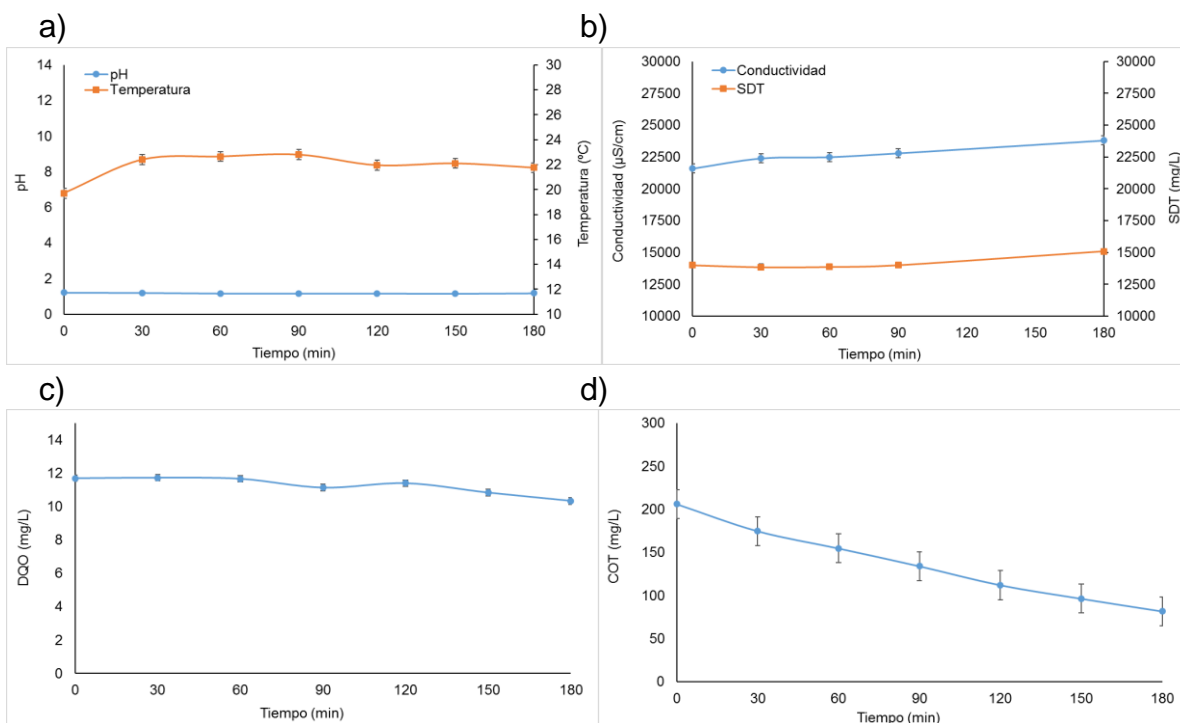


Figura 46. Variación de parámetros fisicoquímicos en el agua de rechazo fortificada con 1000 µg/L y ajuste a pH= 1 a) pH y Temperatura, b) Conductividad y SDT, c) DQO y d) COT.

La **Figura 46a** corresponde al monitoreo del pH y la temperatura después del equilibrio. Estos resultados no mostraron variaciones en el pH inicial del agua y la

temperatura aumentó 2 °C a los 30 minutos debido a la radicación de las lámparas y posteriormente permaneció constante hasta el final del proceso. Así, durante todo el proceso fotocatalítico, el pH promedio se mantuvo en 1.2 y la temperatura en 21.9 °C.

Por otro lado, los resultados de la **Figura 46b** corresponden al monitoreo de la conductividad y los SDT después del equilibrio. Estos resultados indicaron que ambos parámetros se redujeron ligeramente de 23100 a 21600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y de 14360 a 14000 mg/L durante el equilibrio. Esto probablemente se debió a la precipitación de sales en el fondo del tubo de reacción o al depósito de éstas en la superficie del fotocatalizador. Con el avance de la reacción la conductividad y los SDT nuevamente aumentaron, incrementando de 21600 a 23800 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y de 14000 a 15070 mg/L al término de la reacción.

Por su parte, las **Figura 46c y Figura 46d** indicaron que tanto la DQO como el COT disminuyeron paulatinamente con el avance de la reacción. Con respecto a la DQO este parámetro disminuyó de 12 a 10 mg/L, es decir, solamente 13% de la DQO se redujo en 180 min. Con respecto a la concentración inicial de COT, ésta aumentó de 145 mg/L a 206 mg/L durante del equilibrio y se redujo de 206 mg/L a 82 mg/L durante el proceso fotocatalítico. Durante el equilibrio el aumento en la concentración de COT pudo estar asociado a una desorción de productos orgánicos ocluidos en el fotocatalizador, provenientes de ensayos previos. Este resultado sugiere que, en solución fuertemente ácida los fotocatalizadores sufren una limpieza profunda de productos fuertemente absorbidos sobre la superficie de los TNT-O, la cual no se consigue cuando se utiliza abundante agua ultrapura. En este sentido sería interesante conocer si la actividad fotocatalítica de los TNT-O se puede ver comprometida por el uso frecuente y prolongado de éstos en soluciones fuertemente ácidas. Durante el proceso fotocatalítico se observó una disminución constante y gradual en la concentración de COT que indicó que la mineralización se llevó a cabo. Sin embargo, una concentración residual de compuestos orgánicos correspondiente a 82 mg/L quedaron presentes en el agua después de 180 minutos de reacción.

9.5.4.3. Efecto de los carbonatos sobre la degradación fotocatalítica de los CE en agua sintética al pH natural

Dado que la presencia de los iones carbonato (CO_3^{2-}) afectan el desempeño de la fotocatalisis, se preparó un agua moderadamente dura (agua sintética) para estudiar el efecto de estos iones sobre la degradación de los CE. El proceso fotocatalítico se llevó a cabo al pH natural (7.4 unidades) del agua y los resultados se muestran en la **Figura 47**.

La **Figura 47a** corresponde al monitoreo del pH y la temperatura después del equilibrio. Estos resultados no mostraron variaciones en el pH inicial del agua. Por su parte la temperatura se redujo de 20.3 °C a 16.8 °C durante el equilibrio, debido a que los ensayos se realizaron durante la noche y en época de invierno y posteriormente aumentó a 20 °C debido a la irradiación de las lámparas y se mantuvo constante durante todo el proceso.

Por otro lado, los resultados de la **Figura 47b** corresponden al monitoreo de la conductividad y los SDT después del equilibrio. Estos resultados indicaron que al igual que sucedió con el agua de rechazo, ambos parámetros disminuyeron durante el equilibrio de 100.5 a 71.2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y de 53.6 a 40 mg/L y gradualmente aumentaron con el avance de la reacción hasta 118.7 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 64 mg/L, debido probablemente a la formación de productos con carga o a la disolución de las sales precipitadas en el fondo del tubo de reacción y la superficie del fotocatalizador.

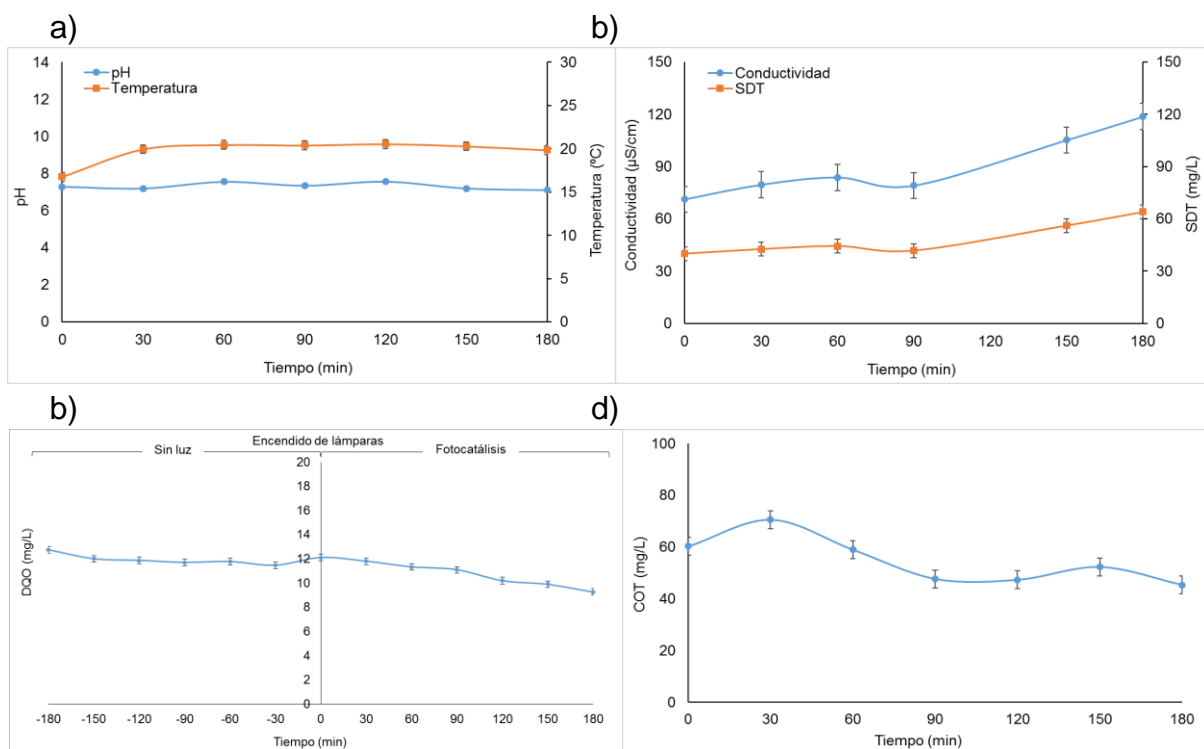


Figura 47. Variación de parámetros fisicoquímicos en el agua sintética al pH natural a) pH y Temperatura, b) Conductividad y SDT, c) DQO y d) COT.

Por otra parte, la **Figura 47c** representa el comportamiento de la DQO durante 180 minutos de equilibrio de adsorción-desorción seguido por el comportamiento de este parámetro durante el proceso fotocatalítico. Durante los ensayos de equilibrio no se observaron diferencias significativas en la concentración inicial de la DQO, probablemente porque los carbonatos impidieron en gran medida la adsorción de los

CE al bloquear los poros de los TNT-O. Durante el proceso fotocatalítico la DQO se redujo de 12 a 9 mg/L, es decir, solo 27% de la DQO fue reducida en 180 minutos.

Por su parte, la **Figura 47d** mostró una disminución en la concentración de COT durante la reacción fotocatalítica. Sin embargo, una concentración residual de 45 mg/L estuvo presente al final del proceso. En este caso, durante el equilibrio tampoco se observaron cambios en la concentración inicial de COT, confirmando que no hubo adsorción de los CE.

Finalmente, la **Figura 48** compara los resultados fisicoquímicos provenientes de la degradación fotocatalítica de los CE en las diferentes matrices de estudio.

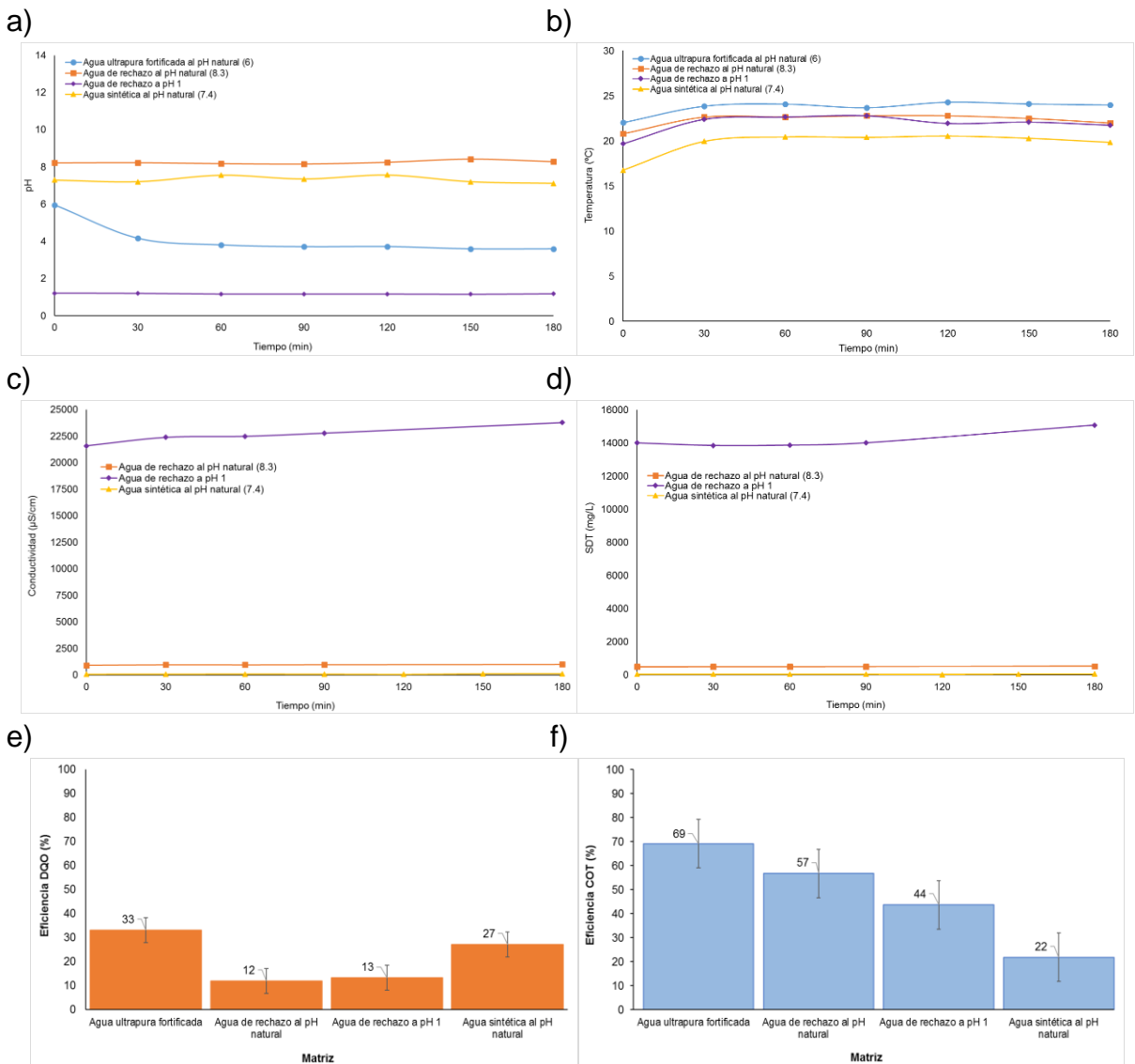


Figura 48. Comparación de resultados fisicoquímicos del proceso de fotocatalisis heterogénea aplicado a la degradación de NF y BPA en diferentes matrices acuosas a) pH, b) Temperatura, c) Conductividad, d) SDT, e) DQO y f) COT.

En la **Figura 48a** se observa que casi en todas las matrices el pH del agua se mantuvo constante, excepto en el agua ultrapura fortificada donde disminuyó de 6 a 3.6 en los primeros 30 minutos de reacción. Esta reducción en el pH inicial del agua concuerda con las altas eficiencias de transformación de los CE obtenidas en los primeros 30 min de la reacción e indica la formación de subproductos ácidos y CO₂ como producto de la mineralización de los compuestos orgánicos, como se indica en el mecanismo de reacción de la **Figura 49**. Por otro lado, en el agua de rechazo y sintética no se observó reducción del pH durante 180 minutos lo que hace suponer una lenta transformación de los contaminantes y/o una baja mineralización, mientras que en el agua de rechazo con ajuste a pH 1 no se esperaban grandes cambios en este parámetro debido a que ya no es posible observar una mayor acidificación del agua.

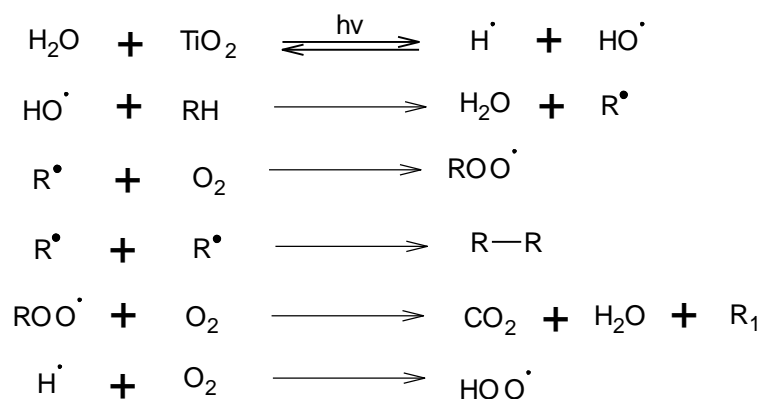


Figura 49. Esquema general de las rutas de reacción fotocatalítica de los compuestos orgánicos (abreviados como «RH») [Chávez *et al.*, 2017].

En la **Figura 48b**, que corresponde a los perfiles de temperatura, se observó que en todas las matrices la temperatura aumentó al menos un grado centígrado debido a la radiación emitida por las lámparas y después se mantuvo constante en el intervalo de 20 a 24 °C.

Por su parte, las **Figura 48c** y **Figura 48d** muestran los perfiles de conductividad y SDT en 3 de las 4 matrices estudiadas. En ambas figuras se observó que en todas las matrices existió una casi imperceptible tendencia de incremento de dichos parámetros debido a la formación de compuestos cargados. Por otro lado, se observó que los valores de conductividad y SDT fueron mayores en el agua de rechazo que en el agua sintética, lo cual es lógico debido a la composición compleja del agua de rechazo respecto al agua sintética compuesta de agua ultrapura, NF y BPA disueltos en metanol y carbonatos de calcio y magnesio.

Al comparar las eficiencias de remoción de la DQO ilustradas en la **Figura 48e** se observa que la mayor eficiencia de remoción de DQO se obtuvo en el agua ultrapura fortificada y fue de 33%, lo que hace suponer que aunque la degradación del NF y BPA estuvo cercana al 100% (**Figura 43**), 67% de productos químicamente oxidables y compuestos sin reaccionar quedaron presentes en el agua después de 180 minutos. En el agua sintética al pH natural la eficiencia de remoción de la DQO fue de 27%, mientras que en el agua de rechazo con y sin ajuste de pH las eficiencias de remoción de la DQO fueron de 13% y 12% debido a la composición compleja de esta matriz. En el agua de rechazo estos resultados demostraron que la modificación del pH no tuvo efecto sobre la remoción de la DQO. Por otro lado, al comparar la eficiencia obtenida en el agua ultrapura fortificada libre de sales con la eficiencia obtenida en el agua sintética se observa que la presencia de carbonatos afecta negativamente la eficiencia de remoción de la DQO. Además, al comparar la remoción de DQO obtenida en el agua sintética con la obtenida en el agua de rechazo con y sin ajuste de pH, se observa que en ésta última la eficiencia se redujo significativamente debido probablemente a la cantidad de compuestos interferentes como los SDT que se encuentran en alta concentración, aunado a la formación de productos muy recalcitrantes durante la degradación y a la presencia de compuestos biodegradables y material microbiológico presentes en el agua del manantial [Jiménez *et al.*, 2013], los cuales son más susceptibles de ser degradados que los compuestos recalcitrantes. En conclusión, los valores de la **Figura 48e** demuestran que el proceso fotocatalítico con TNT-O resultó poco eficiente para remover DQO al obtenerse una eficiencia máxima de 33% en el agua ultrapura libre de carbonatos.

Por otro lado, al comparar las eficiencias de remoción del COT ilustradas en la **Figura 48d** se observa que la mayor eficiencia de remoción del COT se obtuvo en el agua ultrapura fortificada y fue de 69%, es decir, que solamente 31% de material orgánico compuesto por productos, subproductos y reactivos, quedaron presentes en el agua después de 180 minutos de reacción. En el agua sintética la remoción de COT respecto al agua ultrapura fortificada significativamente se redujo al alcanzar una eficiencia de 22% en 180 minutos, demostrando así que la presencia de carbonatos interfiere negativamente en el desempeño de la fotocatalisis reduciendo las eficiencias de fotomineralización. Por otro lado, en el agua de rechazo al pH natural la eficiencia en la remoción de COT alcanzó 57%, mientras que en el agua de rechazo con ajuste a pH 1 se logró un 44% de eficiencia, demostrando con ello que en este caso la modificación del pH a valores fuertemente ácidos no mejoró la eficiencia de reducción de los compuestos que integraron el COT en una matriz compleja de dureza moderada, debido probablemente a la alta concentración de SDT obtenida al ajustar el pH. En este sentido, aunque la concentración de SDT en el agua de rechazo con ajuste de pH es mucho mayor que en el agua sintética, se concluye que los carbonatos de calcio y magnesio contenidos en el agua sintética limitan la capacidad de

degradación fotocatalítica al reducir a la mitad la remoción de COT con respecto a la remoción obtenida en el agua de rechazo con ajuste a pH 1.

Por lo tanto, queda claro que las mejores eficiencias de remoción de COT y DQO fueron obtenidas en el agua ultrapura fortificada debido a que no existieron compuestos que afectaron el desempeño de la fotocatalisis y, por lo tanto, todos los radicales producidos fueron aprovechados para atacar a los CE y a sus derivados. Por otro lado, aunque la eficiencia de remoción del COT en el agua de rechazo al pH natural fue mayor al 50%, menos del 15% de la DQO fue reducida en 180 minutos. De esta manera, para saber qué tan eficiente para degradar moléculas de NF y BPA es un proceso fotocatalítico con TNT-O, se sugiere desarrollar en el laboratorio un método analítico de cromatografía de gases o cromatografía de líquidos para identificar a dichos compuestos y a su vez complementarlo con los análisis fisicoquímicos. Además, se propone realizar ensayos de ecotoxicidad ya que, aunque pudieran obtenerse altas η_d en agua de rechazo, esto no garantizaría la seguridad de los ecosistemas debido a que la formación de subproductos de la reacción podría incrementar la toxicidad final del agua. Por otro lado, dado los resultados obtenidos, un pretratamiento del agua de manantial podría mejorar sinérgicamente las eficiencias de remoción de COT y DQO en el agua del rechazo de membranas después de aplicar FCH con TNT-O en un relativo corto tiempo de reacción (1-3 horas).

10. CONCLUSIONES

Con base en el análisis de los resultados obtenidos, se proponen las siguientes conclusiones:

- Aplicando el método de oxidación anódica es posible la síntesis exitosa de TNT en los electrolitos ácido (TNT-A) y orgánico (TNT-O).
- La concentración del NM y el pH inicial de la solución influyen en la cinética y η_d fotocatalítica. Los mejores resultados cinéticos y de eficiencia se consiguen con los TNT-O. Al inicio de la reacción, tanto las velocidades como las η_d del NM decrecen conforme su concentración inicial se incrementa. Las cinéticas y η_d fotocatalítica mejoran en condiciones fuertemente ácidas respecto al pH natural (pH= 5.6) de la solución de NM. Las más bajas cinéticas y η_d se obtienen a pH neutro.
- Los TNT-A reducen su actividad fotocatalítica después de 9 ciclos de uso, mientras que los TNT-O mantienen la misma actividad después de este periodo.
- Los TNT-O (68.4% O y 31.6% Ti) de menor diámetro (57 nm), mayor longitud ($>> 0.77 \mu\text{m}$) y tamaño de cristales de anatasa (86%)= 28 nm y rutilo (14%)= 7 y 100 nm presentan mejor actividad fotocatalítica que los TNT-A (63.3% O y 36.7% Ti) de mayor diámetro (84 nm), menor longitud (0.77 μm) y tamaño de cristales de anatasa (86%)= 12 nm y rutilo (14%)= 24 nm, al obtenerse las más altas η_d en el menor tiempo.
- El proceso fotocatalítico con TNT-O reduce COT en el siguiente orden: Agua ultrapura fortificada (69%) > Agua de rechazo al pH natural (57%) > Agua de rechazo con ajuste a pH 1 (44%) > Agua sintética (22%). Se determinó que la presencia de carbonatos es un factor limitante en la remoción de COT al interferir negativamente en la fotocatálisis reduciendo las eficiencias de fotomineralización. Se determinó también que el ajuste de pH en el agua de rechazo no mejora la remoción del COT.
- El proceso fotocatalítico reduce DQO en el siguiente orden: Agua ultrapura fortificada (33%) > Agua sintética (27%) > Agua de rechazo con ajuste a pH 1 (13%) > Agua de rechazo al pH natural (12%). Se determinó que el proceso fotocatalítico con TNT-O resulta poco eficiente para remover DQO ya que la máxima eficiencia de remoción fue de 33% en el agua ultrapura fortificada, y que la composición compleja del agua de rechazo afecta en gran medida la remoción de este parámetro al obtenerse un 12% de remoción total. Se

determinó que la presencia de carbonatos afecta negativamente la eficiencia de remoción de la DQO al obtenerse un 27% de eficiencia en el agua sintética respecto a la eficiencia obtenida en el agua ultrapura fortificada libre de carbonatos, y que, la modificación del pH en el agua de rechazo, no tiene efecto sobre la remoción de la DQO.

- El NF y el BPA ($C_0 = 1000 \mu\text{g/L}$) son exitosamente degradados en agua ultrapura fortificada al superar el 90% de eficiencia en 60 minutos. Por lo tanto, es posible conseguir degradaciones aceptables de BPA y NF en el agua de rechazo de membranas usando TNT-O como fotocatalizador.

11. RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS

Se sugiere desarrollar una técnica analítica de cromatografía de gases o cromatografía de líquidos para conocer las eficiencias de degradación del NF y el BPA en el agua del rechazo.

Se recomienda complementar esta investigación con un estudio de ecotoxicidad y/o biodegradabilidad mediante técnicas que permitan conocer la calidad final del agua, tal como, respirometría, microtox, toxicidad frente a diferentes microorganismos, test de Zahn- Wellwens, etc. [Hernado *et al.*, 2005], ya que la eliminación de los CE no garantiza la seguridad de los ecosistemas pues en ocasiones se ha encontrado que sus productos de degradación exhiben una toxicidad más alta y son más persistentes que el compuesto original.

Si el resultado es un efecto toxicológico positivo, se recomienda complementar el estudio con análisis fisicoquímicos y/o microbiológicos que permitan proponer un pre o post tratamiento adecuado para reducir la toxicidad del efluente y/o aumentar la biodegradabilidad de los productos.

Es altamente recomendable aplicar un pretratamiento al agua del manantial (**Anexo 5**), ya que este pretratamiento podría exhibir importantes mejoramientos sobre la calidad del agua del rechazo y consecuentemente una mayor η_d fotocatalítica, además de aumentar la vida útil de la membrana y reducir los costos de mantenimiento.

Para asegurar la operación eficiente de un proceso fotocatalítico en agua de rechazo, es altamente recomendable analizar la pérdida de actividad fotocatalítica de los TNT-O, ya que por las características que presenta esta agua, pudiera ocurrir la desactivación del fotocatalizador. Por lo tanto, se recomienda determinar el tipo de iones inorgánicos contenidos en dicha matriz y sus niveles permisibles, ya que estos iones son los responsables de la desactivación del fotocatalizador.

12. ACTIVIDADES COMPLEMENTARIAS

12.1. Producción científica

P.I. Zaragoza, A. Chávez, C. Barrera (2016). Síntesis y actividad fotocatalítica de nanotubos de TiO₂ preparados por oxidación anódica. VII Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales. Poster.

P.I. Zaragoza, A. Chávez, B. Jiménez, C. Barrera (2016). Photocatalytic degradation of methyl orange in presence of TiO₂ nanotubes synthesized by anodic oxidation. Proceedings of the IWA 8th Eastern European Young Water Professionals Conference, **8**, 476-483. ISBN 978-83-7493-936-2.

Chávez-Mejía Alma, Chávez-Velasco Abraham, Zaragoza-Sánchez Paloma, Jiménez-Cisneros Blanca (2017). Photo-Oxidation Treatment of the Reject Stream of a Nanofiltration Membrane System. In: Maciel-Cerda A. (eds) Membranes: Materials, Simulations, and Applications. Springer Cham, 105-111. ISBN: 978-3-319-45314-9.


A. Chávez-Mejía, P.I. Zaragoza, R. Magaña-López, C. Barrera, B. Jiménez (2017). Photocatalytic degradation of methyl orange in presence of TiO₂ nanotubes synthesized by anodic oxidation. *Catalysis Today*. Artículo en arbitraje.

12.2. Estancia de investigación

Estancia de investigación en actividades orientadas a la identificación de antineoplásicos y antipsicóticos en efluente hospitalario y su degradación por procesos de oxidación avanzada en el Laboratorio de Pesquisa em Tratamento de Efluentes e Resíduos de la Universidade Federal de Santa Maria (LATER-UFSM), Santa Maria, RS, Brasil en el periodo del 12 de julio al 11 de octubre de 2016, bajo la supervisión del Profesor Emérito Titular Dr. Ayrton Figueiredo Martins.

12.3. Documentos probatorios

- Cartas de aceptación y constancias



BUAP
VII Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales

Puebla, Pue. 3 de febrero de 2016


Paloma Isabel Zaragoza Sánchez
Universidad Nacional Autónoma de México
Instituto de Ingeniería
P r e s e n t e

Por este conducto, se permite informarle que su trabajo titulado "Sistemas y actividad fotocatalítica de nanotubos de TiO₂ preparados por oxidación aséptica", ha sido aceptado para participar en la modalidad de poster en el VII Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales, que se llevará a cabo en la Unidad de Estudios de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, del 2 al 4 de marzo del 2016.

En breve el comité organizador le informará el día y horario de su presentación. Agradecemos su participación, así como su disponibilidad para ser contactado.

Atentamente
Porque bien, para vivir mejor

Dr. Roberto Hernández Coedati
Facultad de Ingeniería Química
Presidente del Comité Organizador



Vice-Rector
for Cooperation and Innovation

Gdańsk, 30 of March 2016

Lit. RW-1812016


Paloma Isabel Zaragoza Sánchez
Universidad Nacional Autónoma de México
Instituto de Ingeniería de la UNAM, Edif. A, 3er piso, Calles 419
México D.F., Ciudad de México, C.P. 04510
e-mail: iszaragoza@iia.unam.mx

Nationality: Mexican
Date of birth: 20/07/1987
Passport No.: 013847678

Dear Author,

Thank you for registration for THE 8TH EASTERN EUROPEAN YOUNG WATER PROFESSIONALS CONFERENCE on "Leaving the Ivory Tower - bringing the Gap between Academia, Industry, Services and Public Sector", to be held 12-14 May 2016, Gdańsk, Poland. This letter is a confirmation for your submitted article titled "Photocatalytic degradation of methyl orange in presence of TiO₂ nanotubes synthesized by aerobic oxidation" accepted for the poster presentation.

Please remember that May is a high tourist season in Gdańsk and it's important to book your accommodation as soon as possible. You can use one of the pre-booked hotels listed on our webpage www.lwa.ywp.eu



Universidade Federal de Santa Maria
Departamento de Química
Lab. de Pesq. em Tratamento de Efluentes e Resíduos

Santa Maria, Brazil, 10th March, 2016

Invitation Letter for research stay

Dear Paloma Isabel Zaragoza Sánchez,


I would like to invite you for a stay period at our Research Laboratory for Treatment of Effluent and Residues (LATER) of the Federal University of Santa Maria (UFESM). It will be a pleasure to have you here with us for a period of 3 months, from 1 July to 30 September 2016. I really hope you can participate in the research activities, discussions with other graduate and undergraduate students and researchers, and exchange experiences and knowledge.

I am convinced that you will perform well and, therefore, it is my pleasure to accept you and to supervise your research stay. I am looking forward to your forthcoming stay at the UFESM.


With the best regards,

Ayrton Figueiredo Martins

Ayrton Figueiredo Martins
Prof. Emérito T4 Dr.
LATER/Chemistry Department
Federal University of Santa Maria, Brazil
Tel/Fax (51) 55-3220-9004
martins@quimica.ufes.br



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
4 sur 10 Centro Histórico CP. 72000, Puebla, Pue.
Teléfono: +52(201) 3293630



CERTIFICATE OF PARTICIPATION
The International Water Association would like to thank
ZARAGOZZA PALOMA
for an active participation!


Chairman of the Organizing Committee
Chairman of the Program Committee

Dr. Fabrice M. (Belgium)
Prof. MAWKA (Poland)

8th Eastern European Young Water Professionals Conference
"Leaving the Ivory Tower - Bringing the Gap between Academia, Industry, Services and Public Sector"
12-14 May 2016 - Gdańsk, Poland
www.lwa.ywp.eu

Organized by:
IWA YOUNG WATER PROFESSIONALS
Faculty of Q&E and Environmental Engineering
Helmholtz University of Technology
Silesian University of Technology
University of Wrocław and IIT

Patronage by:
Scientific Society of Gdańsk
Poznań University of Science
Wrocław University of Technology
Wrocław University of Technology
Lodz University of Technology
University of Wrocław and IIT
Wrocław University of Technology



CERTIFICATE

This is to certify that
Paloma Isabel Zaragoza Sánchez
National Autonomous University of Mexico, Mexico
was conducting research on
Antineoplastic and antipsychotic drugs in hospital effluent: occurrence, degradation by advanced oxidation processes and identifying products
from July 12 - October 31, 2016 at Federal University of Santa Maria (UFESM), Chemical Department, Santa Maria Brazil under the supervision of Prof. Emérito T4, Dr. Ayrton Figueiredo Martins.

Braunschweig, 15 October 2016

apl, Prof. Dr. Ayrton Figueiredo Martins
Scientific Coordinator
Excellence Center for Development
Cooperation Sustainable Water Management

• Resultados de la estancia

Docetaxel in hospital effluent: degradation by AOPs and determination by HPLC-DAD

A. F. Martins*, D. M. Souza*, J. F. Reichert*, P. I. Zaragoza** and A. Chaves**

* Chemistry Department, UFESM, Av. Roraima 1000, Camobi, Federal University of Santa Maria, Santa Maria, Rio Grande do Sul, Brazil
 ** Engineering Institute, UNAM, Av. University 3000, National Autonomous University of Mexico, C.U., Mexico City 04510, Mexico.

Abstract

The degradation of docetaxel (DOC) was successfully performed by advanced oxidation processes (AOPs). Heterogeneous photocatalysis (HPC) using TiO₂ nanotubes (TNT) as photocatalyst, was used to degrade DOC present in the wastewater from University Hospital of Santa Maria (HUSM, for its acronym in Portuguese). The TNT were synthesized *in situ* via anodic oxidation of pure Ti substrates in an organic electrolyte (composition: 0.5 wt% NH₄F, 90 vol% ethylene glycol and 10 vol% H₂O). Furthermore, the morphology, elemental content and composition of the phases of the anodized substrates were characterized by field-emission scanning electron microscopy (FESEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction of powder (XRD). FESEM showed the formation of non-uniform nanotubular structures with an inner diameter around 57 nm. The EDS spectra obtained for different zones of the substrate confirmed the presence of titanium and oxygen on the surface of Ti. The crystalline anatase and rutile phases were observed via XRD analysis. The photocatalytic experiments were carried out in a batch reactor (STR) of construction home made, where aliquots of 1 mL were collected along of 60 minutes and analyzed by HPLC-DAD. The dependent variable investigated was the degradation efficiency of DOC (*D*) in function of the initial pH and of the amount of photocatalyst. The variables were optimized using a full factorial design (3²) and the experimental results showed that the *D* was not affected by the increase or decrease of the amount of photocatalyst as well as its pH. So that the DOC degradation is attributed to direct photolysis and for strongly basic pH, it was observed that DOC is degraded by alkaline hydrolysis.

Keywords:

AOPs, docetaxel, hospital effluent, HPLC, TiO₂ nanotubes.

INTRODUCTION

In the latest decades, many organic micro-pollutants also called emerging organic pollutants (EOP) which are not yet regulated and that can be dangerous to the life aquatic and the human health, such as, drugs and its metabolites, personal hygiene products, drugs of abuse and endocrine disruptors as hydrocarbons, pesticides, flame retardants, additives, surfactants, hormones, among others, have been detected and quantified in different environmental matrices [Azevedo and Collins, 2011; Skupin, 2016].

Particularly the water sources are receivers of an important amount of toxic substances from discharges untreated effluent and even of inefficient treatment plants [Becerril, 2009]. The direct discharge of these effluents into of water sources is a potential risk to the ecosystems [Suarez *et al.*, 2009]. In the case of Brazil it does not yet have a law that establishes the maximum

required which had some disadvantages such as low percentages of recovery of the analytes and high cost of reagents. In this way, HPLC is recommended to separate organic micro-pollutants with these characteristics, especially pharmaceuticals products from environmental matrix [Azevedo and Collins, 2011].

Some antineoplastic drugs have shown to be recalcitrant in wastewater, as they are not completely eliminated by conventional treatment such as biological processes, physicochemical and oxidation processes with ozone and chlorine [Acero *et al.*, 2010; Klamerth *et al.*, 2010; Miranda *et al.*, 2010; Homen and Santos, 2011]. The need to have treatment systems capable of effectively eliminating these compounds has led to propose AOPs as a complement to conventional treatments for effectively remove complex organic constituents [Metcalfe and Eddy, 2003].

The AOP is a chemical oxidation under conditions of pressure and temperature close to environmental conditions [Glaze *et al.*, 1987], which involves the generation of hydroxyl radicals (OH•), which are highly reactive and little selective to degrade organic compounds [Andreozzi *et al.*, 1999; Metcalfe and Eddy, 2003; Homen and Santos, 2011].

Among the most studied AOPs for the degradation of COE in aqueous samples stands out in the literature the HPC [Skupin, 2012; Skupin, 2016]. Beyond that, it does not include the addition of costly chemical reagents; its results permit it as a viable option for the elimination of COE. The HPC is based on the activation with ultraviolet light (UV) of a photosensitive surface (photocatalyst) such as titanium dioxide (TiO₂) to generate radical species that due to their high reactivity and little selectivity oxidize the compounds present in the water [Andreozzi *et al.*, 1999; Homen and Santos, 2011].

The TiO₂ used generally as a powder in suspension, has the disadvantage of having to invest in separation technologies to be able to recover it from the effluent. Besides that in a suspension system it is difficult to reach a homogeneous illumination in all the particles of the photocatalyst due to that the particles near to the source of irradiation generate shadows that do not allow the illumination of the particles more distant [Tiburcio *et al.*, 2004; Skupin, 2012].

An alternative to the systems of TiO₂ in suspension are the immobilized TiO₂ systems. Commonly to obtain the immobilized TiO₂ are use sol-gel methods, thermal oxidation spraying techniques and chemical or physical vapor deposition, but have the drawback of requiring precursors costly and a long preparation time [Macak *et al.*, 2008]. On the other hand, the anodic oxidation technique and traditional techniques of deposition of oxides on the surface of metals not require costly reagents and in short time allow the growth of a thin film and/or porous in the form of amorphous oxides strongly adhered in a matrix [Brinella *et al.*, 2007].

Based on the above, the systems of immobilized photocatalyst are preferred. However, since these depend on the incidence of radiation for their activation, the photocatalysts suffer a limitation in the mass transfer due to the reduction in the concentration of the specific area comparing with the systems of photocatalyst in suspension [Dijkema *et al.*, 2001; Parr *et al.*, 2004]. In this sense, the photocatalyst would improve its efficiency by using nanostructured forms such as nanoparticles, nanowires, nanotubes, nanofibers and nanorods that provide large

permissible limits (MPL) for discharge of these pollutants. However, the decree 306/2004 of the National Agency of Health Surveillance (ANVISA) allows the discharge of effluents from hospitals in drainage networks and water sources provided that it fulfill the specifications established by the environmental agencies, resource managers water and of sanitation competent [ANVISA, 2004]. The treated effluent presents high organic load and other physico-chemical parameters [Skupin, 2012] outside of the limits established by the National Council of the Medium Environmental (CONAMA).

The hospital effluents are characterized by a complex matrix charged mostly by chemically active substances such as drugs, microorganisms, heavy metals, chemically toxic substances and radioactive elements. Some authors have shown that the hospital effluents are the main source of contamination by drug into the environment [Verlicchi *et al.*, 2010; Verlicchi *et al.*, 2012; Climent-Ferrando *et al.*, 2014].

The HUSM is located within the campus of the Federal University of Santa Maria (UFESM, for its acronym in Portuguese) and is the most important institution of health in the central region of Rio Grande do Sul, Brazil. The water consumption of the HUSM is around 190 m³ d⁻¹. The treatment system consists of a septic tank coupled to an anaerobic filter. The treated wastewater is discharged in a stream that crosses the campus of the UFESM and that belongs to the subbasin from Vacacai-Mirim river located in the central-western region of the state [Frank, 2008; Wilde, 2011; Skupin, 2012; Skupin, 2016].

In the last years, the demand of antineoplastic drugs used in the treatment of cancer has grown considerably. This class of drugs is consider a group of EOP [Uacena *et al.*, 2010; Baker and Kasprzyk-Hordern, 2011; Ferrando-Climent *et al.*, 2014] because although they are in low concentrations (trace amounts) of the order of micrograms or nanograms per liter, they have shown to act as endocrine disruptors and generate potential effects toxic and mutagenic in many living organisms including to humans, due to that they were designed to disrupt or prevent the cell proliferation [Turci *et al.*, 2003; Sabatini *et al.*, 2005; Sotani *et al.*, 2007; Klamerth *et al.*, 2009; Becerril, 2009; Ferrando-Climent *et al.*, 2014; Pacheco da Silva *et al.*, 2016].

Since most of antineoplastic drugs are substances polar, non-volatile and thermolabile, are required analytical methods sensitive and selective for their detection [Pacheco da Silva *et al.*, 2016]. Methods of gas chromatography (GC-MS) and liquid chromatography (HPLC-MS/MS, HPLC-UV, HPLC-DAD and HPLC-MS) have been used for to quantify antineoplastic in surface samples and in objects such as formica plates, door locks and latex gloves used in hospitals [Larson *et al.*, 2003; Martins *et al.*, 2004; Sabatini *et al.*, 2005; Sotani *et al.*, 2007; Alcántara *et al.*, 2009; Alcántara *et al.*, 2010; Sotani *et al.*, 2010; Resende *et al.*, 2011; Turck *et al.*, 2011; Bobin-Dubigeon *et al.*, 2013; Pacheco da Silva *et al.*, 2016].

There are very few analytical methodologies have been developed for the determination of antineoplastic in environmental samples, due in general to the low concentrations and high complexity of the matrix. Besides that, some methodologies described in the literature are already quite outdated [Turci *et al.*, 2003; Nussbaum *et al.*, 2011]. The analysis of pharmaceuticals products in aqueous environmental samples was initially performed using GC-MS, however, when the analysis involved drugs or polar metabolites, a derivatization step was

active areas. The advantage of the nanotubular structures unlike the other nanostructured forms is the surface area given by both the inner and outer surface of the nanotubes [Asua *et al.*, 2013].

The Research Laboratory in Effluent and Waste Treatment (LATER, for its acronym in Portuguese) has been developed analytical methodologies for the identification and quantification of EOP in the treated effluent from HUSM and its degradation by AOPs [Marraquiel, 2004; Wilde, 2011; Skupin, 2012; Martins, 2013; Skupin 2016].

In this work was applied the analytical method developed by Souza *et al.*, 2016 based on HPLC-DAD for the determination of DOC in the treated water stream from the HUSM. As remediation method was used HPC. In order to investigate the significant variables in the photocatalytic degradation of DOC a full factorial design (3²) was applied [Calado, 2003; Rodrigues and IEMMA, 2009; Wilde, 2011; Skupin, 2012; Skupin, 2016]. The photodegradation reaction was catalyzed with TNT which were previously synthesized by anodic oxidation of pure Ti substrates in an organic electrolyte. The effluent previously filtered was fortified with 15 mg L⁻¹ of DOC and the photocatalytic process was conducted in a batch photoreactor of type stirred tank. The monitoring of the photodegradation reaction to several time intervals was performed to different pH values and different amounts of photocatalyst for which photodegradation efficiency was calculated.

EXPERIMENTAL WORK

Reagents

Titanium foils (Ti, 99.7% purity, 0.127 mm thickness, Aldrich), acetone (C₂H₆O, 99.99%, J. T. Baker), iso-propanol (C₃H₈O, analytical grade, J. T. Baker), methanol (CH₃O, HPLC grade, J. T. Baker), nitric acid (HNO₃, 65.1%, J. T. Baker), hydrofluoric acid (HF, 48%, Aldrich), fluoride of ammonium (NH₄F, 98%, Aldrich), ethylene glycol (C₂H₄O₂, 99.8%, Aldrich), docetaxel (C₄₂H₅₈N₁₀, 100%, Glenmark), acetonitrile (C₂H₃N, HPLC grade, J. T. Baker) and ultrapure water (resistivity = 18.2 MΩ·cm and TOC ≤ 5 µg/L) obtained from Milli-Q water system (Millipore advantage A10 Q-POD) and a Direct-Q 3UV UltrapureWater Systems (Merck Millipore, Darmstadt, Germany).

Preparation of TiO₂ nanotubes

The synthesis of TNT was performance *in situ* via anodic oxidation of pure Ti substrates in an organic electrolyte (0.5 wt% NH₄F, 90 vol% C₂H₄O₂ and 10 vol% H₂O). The steps to carry out this process are described below and were recommended by Raja *et al.*, 2005; Basetti *et al.*, 2007; Mohapatra *et al.*, 2007; Macak *et al.*, 2008; Xie *et al.*, 2010; Hatlei *et al.*, 2012; Asua *et al.*, 2013 and Zaragoza *et al.*, 2016 with some modifications.

Pre-treatment of titanium substrates. In order to remove the passive oxide layer caused by exposure to air from the surface of Ti, the titanium substrates were mechanically polished using different sandpapers (400#, 600#, 1000# and 1200#) and subsequently subjected to a degreasing process via sonication (BRANSON 2510 sonicator) for 15 min in acetone, iso-propanol, methanol and ultrapure water, successively. After that, the titanium substrates were chemically

etched in an acidic mixture solution of $\text{HF:HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ in the volumetric ratio 1:4:5 for 60 s to eliminate the effects of the sandpaper and form a smooth surface. Finally, the titanium substrates were washed with ultrapure water and then dried at room temperature.

Anodic oxidation of titanium substrates. TNT synthesis was performed in galvanostatic cell with two electrodes. Pretreated titanium substrates were used as electrodes which were immersed in 300 mL of organic electrolyte with the following characteristics: pH = 7, conductivity = 1,050 $\mu\text{S cm}^{-1}$ and TDS = 563 mg L^{-1} . The distance between the two electrodes was fixed at 3 cm. The anodic oxidation process was performed at 30 V using a power supply (BK PRECISION 9194). The temperature was maintained at 30 °C throughout the 60 minute process. The electrolyte was continuously stirred at 90 rpm throughout the entire experiment using a magnetic stirrer. Figure 1 shows the experimental arrangement for the synthesis of TNT.

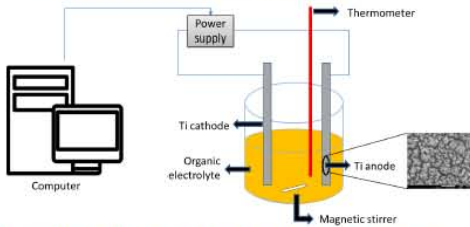


Figure 1. Experimental arrangement for the synthesis of TNT – anodic oxidation process.

Post-treatment of anodized titanium substrates. Following the anodic oxidation process, the anodized substrates were washed with ultrapure water to remove of the surface any occluded ions from the electrolyte solution and then annealed in a muffle furnace (LINDBERG 847) at 550 °C for 2 h in air, and the heating was programmed at a rate of 5 °C/min. Finally these substrates were cooled to room temperature. This post-treatment step is vital for transforming the amorphous structure of TiO_2 to the anatase crystalline phase [Asma *et al.*, 2013].

Photocatalyst characterization

The study of the morphology of the surface of the anodized substrates (photocatalysts) was performed by FESEM in the equipment JEOL JSM-7600F operating at 30 kV. Through of EDS technique it was possible to determine the elemental content on the surface of the photocatalysts by using an OXFORD INCA-ACT sensor coupled to FESEM. Crystalline phases were characterized by XRD using an equipment Bruker D8 Advance (Bragg-Brentano geometry and

investigated the variation of the efficiency photodegradation of DOC in function of the initial pH and of the amount of photocatalyst.

Study of photocatalytic degradation

Photocatalytic experiments were carried out in a stirred tank cylindrical reactor (STCR) of construction *home made* (Figure 3) where photocatalysts of 1.5 x 1.9 cm were immersed in 350 mL of fortified sample with 15 mg L^{-1} of DOC. The photocatalysts were soaked in the fortified sample during 60 min in a dark environment in order to achieve the equilibrium of adsorption and desorption. Subsequently, the sample was irradiated using a bactericidal UVC lamp (254 nm) with a power of 13 W. The distance between the photocatalysts and the light source was around 0.8 cm. To improve the external diffusion of the contaminant into photocatalyst the samples were maintained under constant stirring during all experimental runs. The experiments were performed at room temperature and pressure. The temperature was maintained at 21.4 ± 1.1 °C by passing fresh water through cooling jacket of the reactor and was monitored with digital thermometer (-50 to +150 °C). Furthermore, such experiments were conducted for values at natural pH of the sample and in acid and basic pH. The initial values of pH were manually adjusted on 3 and 11 by using diluted solutions of formic acid and ammonium hydroxide and were monitored with a pHmeter Hanna. Subsequently, the effect of the quantity of photocatalyst also was studied.

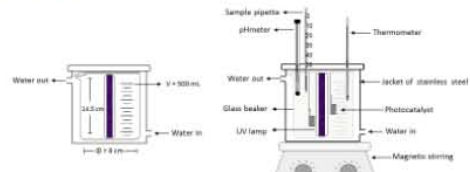


Figure 3. Characteristics of the stirred tank cylindrical reactor.

Determination of docetaxel by HPLC-DAD

During the photocatalytic process, 1 mL samples were withdrawn at different time intervals and collected in amber vials of 2 mL. Photodegradation reaction was followed by recording measurements of area under the curve which were taken according to the wavelength of maximum light absorption (λ_{max}) of DOC (195 nm) by using a HPLC equipment (Shimadzu Prominence, Kyoto, Japan) coupled to a Diode Array Detector (SPD-M20A, model 04092) and using a column C18 Inertial ODS (150 x 4.6 mm, 5 μm). The chromatographic conditions under which the DOC was detected at 13.5 minutes, were defined according to Souza *et al.* 2016 as follows: water (pH = 4) and acetonitrile were used in the volumetric ratio 55:45 as the mobile

Lynx-Eye detector). The diffraction pattern was obtained in an analysis window of $2\theta \leq 80^\circ$ using Cu K α radiation ($\lambda = 0.1540 \text{ \AA}$), tube power 30kV and 30mA, step size of 0.2 degrees and speed of 0.6 step/second.

Collection of samples from hospital effluent

Samples were collected from the current that leads the treated effluent from HUSM and the central library (Figure 2) and stored in amber glass bottles. The samples were carried to the LATER and immediately filtered on cellulose filter 26 μm .

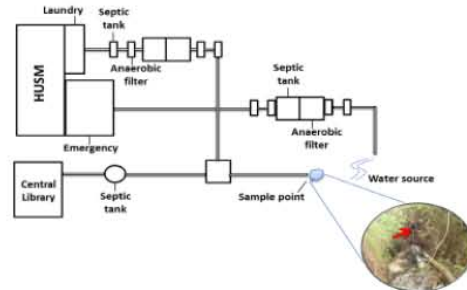


Figure 2. Process diagram for effluent treatment from HUSM [Source: Adapted from Skupin, 2012].

Multivariable optimization of the photocatalytic process

Many operational parameters, such as, the reactor design, initial pH of the solution, temperature, concentration of the solution and of the photocatalyst, intensity of the irradiation source, presence of ions, concentration of dissolved oxygen, among others parameters, can affect the efficiency of photodegradation [Paz, 2006; Lair *et al.*, 2008; Skupin, 2012]. In order for to investigate the variables that significantly affect the processes, we recommend the use of chemometric tools based on statistical theory [Ferreira *et al.*, 2007; Almeida *et al.*, 2008; Skupin, 2012]. The optimization of variables to study the degradation of DOC in samples from hospital effluent was performed using a full factorial design (3^{2-2}) with two independent variables and three levels, by using of the software *Statistica 10.0 (StatSoft, Inc. USA, 2004)* which resulted in nine experiments. The dependent variable investigated was the E_p versus reaction time. Also was

phase in isocratic elution mode at a rate of 0.70 mL min^{-1} . The volume of sample injection was 20 μL and the furnace temperature was maintained at 30 °C.

The efficiency of photodegradation of DOC (E_p) was calculated using the formula (1):

$$E_p = \frac{[A_0 - A]}{A_0} \quad (1)$$

where A_0 is the initial area of DOC and A is the area of DOC at time t .

RESULTS AND DISCUSSION

Formation and characterization of TiO_2 nanotubes (TNT)

In the present work, we fixed the parameters for the anodization (applied potential difference, temperature, distance between electrodes, anodization time, mechanism and agitation speed, nature and composition of electrolyte and pH), which are known to play an important role in the formation and morphology of TNT, principally in terms of diameter, wall thickness and length of the tubes [Raja *et al.*, 2005; Bestem *et al.*, 2007; Mohapatra *et al.*, 2007; Macak *et al.*, 2008; Xie *et al.*, 2010 and Asma *et al.*, 2013]. The TNT grew via anodic oxidation on the Ti substrate in an organic medium containing 0.5 wt% NH_4F , 90 vol% ethylene glycol and 10 vol% H_2O . Morphological analysis of different zones of the samples provided FESEM images taken to different magnifications by the incidence of SEI electrons (Figure 4). As it is shown in the Figure 4, the formation of nanotube structures were observed after 60 min of anodization, indicating that a high concentration of fluoride ions, which are responsible of microstructuring, as it was mentioned by Macak *et al.*, 2008; attacked the surface of the oxide formed on the substrate. The TNT grew perpendicular to the Ti substrate and it were observed segregated in small groups. However, it was also observed a non-uniform topography of the TNT. The Figures 4a and 4b shows that grew TNT thin and of different lengths (apparently very long) on both sides of substrate; therefore, the superficial area was doubled. The inner diameter of TNT was around 57 nm. This result was similar to those reported by Mohapatra *et al.*, 2007; Macak *et al.*, 2008 and Asma *et al.*, 2013 under similar test conditions. On the other hand, Beranek *et al.*, 2005 reported that the diameter of TNT was within the range 50 nm to 90 nm.

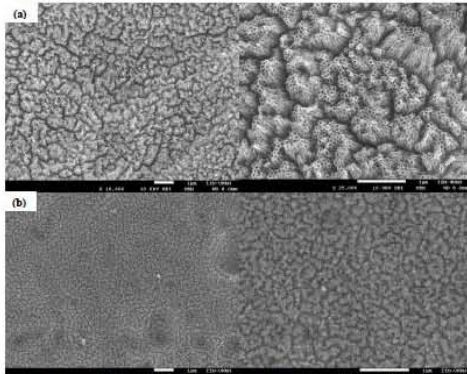


Figure 4. Surface morphology of TNT on both side of Ti substrate (a) front and (b) back, at 10,000X and 25,000X magnifications.

All the EDS spectra obtained for different zones of the sample confirmed the presence of oxygen in a 68% = 1.66 and titanium in a 32% = 1.66 on the surface of the substrate (Figure 5).

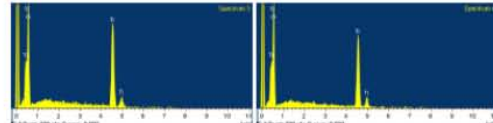
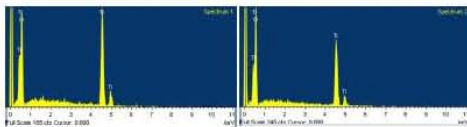


Figure 5. EDS spectra of TiO₂ nanotubes.

X-ray diffraction analysis

XRD results (Figure 6) of substrates annealed at 550°C showed that the dominant crystalline phase was anatase, which was influenced by temperature as reported by Asma *et al.*, 2013. However, Ti peaks observed in the diffraction pattern were attributed to the Ti substrate. The analysis semi-quantitative indicated that 86% of TiO₂ was in the anatase phase and 14% in the rutile phase. Some researchers [Xiao *et al.*, 2008; Mahajm *et al.*, 2008; Chang *et al.*, 2009 and Liang *et al.*, 2009] have demonstrated that the mixed phases of anatase rutile in an approximate ratio of 70:30 result in the greater photocatalytic activity. This differs from the relationship of crystallinity (90:10) found in this work.

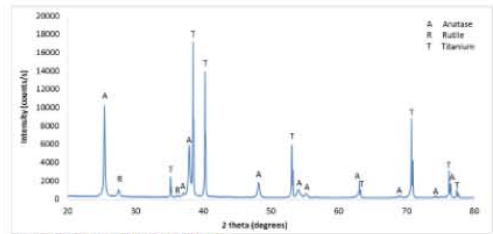


Figure 6. Pattern XRD of TiO₂ nanotubes.

Multivariable optimization of the photocatalytic process

Photocatalytic experiments were conducted under optimized conditions by a (3²⁻¹) full factorial design using the program *Statistica 10.0* (StatSoft, Inc. USA, 2004). The factorial design resulted in nine experiments that are depicted in the Table 1. The independent variables optimized were the initial pH (X₁) of the sample and the amount of photocatalyst (X₂). The pH was optimized for values above and below of the natural pH of the sample (pH_{natural} = 8) and the amount of

photocatalyst was studied using of 2 to 6 plates of photocatalyst with an average anodized area of 2.8 cm² each one. In addition, in the Table 1 are show the E_r achieved in each experiment at the 60 minutes of reaction.

Table 1. Experimental matrix from full factorial design (3²⁻¹)

Variables		pH		Number plates		E _r (%)
Block	Run	X ₁	X ₂	X ₁	X ₂	
1	1	8	6	4	4	97
1	2	11	4	4	4	-D.L
1	3	3	2	2	2	97
2	4	3	4	4	4	98
2	5	8	2	2	2	97
2	6	11	6	6	6	-D.L
3	7	3	6	6	6	97
3	8	11	2	2	2	-D.L
3	9	8	4	4	4	97

D.L = Detection limit

Photocatalytic degradation efficiency

The photocatalytic experiments were performed in order to verify the adsorption of DOC onto the TNT, in the dark. During 60 min of adsorption experiments not were observed significant changes in the initial area of DOC, indicating that there was not removal.

Effect of pH. Figure 7 shows the variation of the E_r of DOC in hospital effluent at initial pH values manually adjusted with formic acid and ammonium hydroxide solutions without any modification during UV irradiation. The effect of pH = 11 on photodegradation efficiency not is shown in the Figure 7, since the compound was not observed even before of touch the photocatalyst. A possible explanation is that DOC degraded by hydrolysis once that its pH was modified to strongly alkaline pH values.

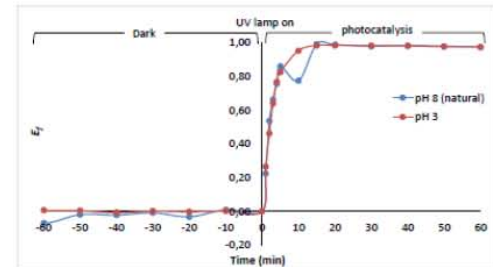


Figure 7. Effect of initial pH on photodegradation efficiency of DOC under UV illumination (254 nm) for 60 minutes.

The results presented in the Figure 7 show that to pH = 8 and pH = 3 the E_r reached 97%, exhibiting that the kinetics of photodegradation is very similar for both pH studied and therefore, indicating that there is not effect on the efficiency of photo-degradation when the natural pH of the effluent is acidified to pH = 3. In addition, we can say that there was a synergistic effect because at the first 5 minutes of reaction the DOC is almost completely eliminated achieving a photodegradation efficiency greater than 80%, whereas after of 10 minutes reaction the degradation becomes almost constant reaching efficiency greater than 90%. However, a residual concentration of DOC remains since 100% efficiency is not achieved. During 60 minutes of reaction were not observed significant changes with respect to the initial pH. In the nine experiments carried out, the pH remained almost constant.

Effect of the amount of photocatalyst. On another hand, different amount of photocatalyst were tested in order to find the optimal amount of photocatalyst. It was carried out through testing photodegradation using 2, 4 and 6 plates of photocatalyst with an average anodized area of 2.8 cm² by each plate and without adjust pH of the sample. The Figure 8 show that almost 90% of DOC degraded during the first 5 minutes of each run, whereas 97% of degradation occurred at 10 minutes and maintained constant until 60 minutes of the reaction. It was clear that the E_r, as well as happened with the pH, neither was dependent of the amount of photocatalyst tested, which suggests that the degradation of DOC is due to direct photolysis (H₂O + hv → H⁺ + OH⁻) and not to the photocatalyst.

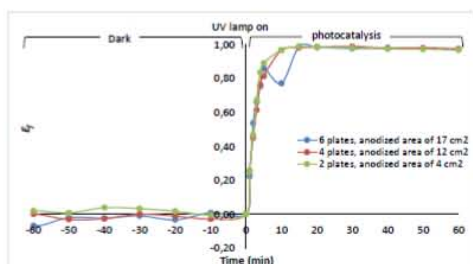


Figure 8. Effects of amount of photocatalyst on photodegradation efficiency of DOC under UV illumination (254 nm) for 60 minutes, without pH adjustment.

CONCLUSIONS

By applying the anodic oxidation method, it was possible to synthesize TNT at 30 V over a period of 60 min in an organic electrolyte with composition 0.5 wt% NH₄F, 90 vol% C₂H₅O₂ and 10 vol% H₂O. The analysis FESEM, EDS and XRD characterized the morphology, composition of the phases and microstructure of the TNT. Non-uniform structures of TNT that grew on the Ti substrate were observed by FESEM. The inner diameter of the TNT was around 54 nm. EDS confirmed the presence of titanium and oxygen on the surface of the substrate. The anatase and rutile crystalline phases were found by XRD in a proportion semiquantitative of 86% and 14%, respectively. The variables studied and the photocatalyst did not influence on the photodegradation efficiency of DOC. Then, to the direct photolysis is attributed the responsibility to eliminate the analyte almost completely (97% photodegradation efficiency), except for strongly basic pH values, where DOC was degraded by alkaline hydrolysis causing a synergistic effect on the independent variable investigated.

REFERENCIAS

- Azevedo da Silva, C. G., Collins, C. H. (2011). Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. *Quim. Nova*, 34 (4), 665-676.
- Skupin da Silva, D. (2016). EPRAs em águas superficiais e efluente hospitalar: degradação por PAOs e desenvolvimento de métodos para determinação e identificação de subprodutos. Tesis (doctorado en química) - Universidad Federal de Santa Maria, RS.
- Becerril, J. E. (2009). Comunidades emergentes en el agua. *Revista Digital Universitaria*, 10 (8), 1067-6079.
- Suarez S., Lema, J. M., Oml, F. (2009). Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation-

- Maldonado, J. M. (2009). Degradation of emerging contaminants at low concentrations in MWTPs effluents with mild solar photo-Fenton and TiO₂. *Catalysis Today*, 144, 124-130.
- Pacheco da Silva, C. B., Julio, I. P., Donadell, G. E., Martins, I. (2016) UPLC-MS/MS method for simultaneous determination of cyclophosphamide, doxorubicin, and 5-fluorouracil in surface samples. *Journal of Pharmaceutical and Toxicological Methods*, 82, 68-73.
- Larson, R. R., Khazaeli, M. B., Dillon, H. K. (2003). Development of an HPLC method for simultaneous analysis of five antineoplastic agents. *Applied Occupational and Environmental Hygiene*, 18, 109-119.
- Martins, I., Della Rosa, H. V., Apostoli, P. (2004). Cyclophosphamide identification in wipe test by GC-MS and solid phase extraction. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 40, 67-73.
- Alcántara, A. M. P. P., Venuto, L. M. A., França, A. L. F., Vieira, E. P., Martins, I. (2009). Liquid chromatographic method for simultaneous determination of five antineoplastic drugs. *Latin American Journal of Pharmacy*, 28, 525-530.
- Alcántara, A. M. P. P., Vitor, R. V., Vieira, E. P., Martins, I. (2010). Simultaneous detection of three antineoplastic drugs on gloves by liquid chromatography with diode array detector. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 46, 731-740.
- Sottani, C., Porro, B., Comelli, M., Imbrini, M., Minoia, C. (2010). An analysis to study trends in occupational exposure to antineoplastic drugs among health care workers. *Journal of Chromatography B*, 878, 2592-2605.
- Resende, R. C., Tahan, G. P., Oliveira, A. F. F., Maia, P. P., Martins, I. (2011). Determination of 5-fluorouracil in surface samples using SPE combined with HPLC-DAD. *Latin American Journal of Pharmacy*, 30, 737-745.
- Tuerk, J., Kiffmeyer, T. K., Hadjstein, C., Hetsemann, A., Hahn, M., Smetzer, H., Kuss, H. M., Eickmann, U. (2011). Development and validation of an LC-MS/MS procedure for environmental monitoring of eight cytotoxic drugs in pharmacies. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 12, 1178-1190.
- Bobin -Dubigeon, C., Amand, M., Percheron, C., Audeval, C., Rochard, S., Leyria, P., Bard, J. M. (2013). A new validated wipe-sampling procedure coupled to LC-MS analysis for the simultaneous determination of 5-fluorouracil, doxorubicin and cyclophosphamide in surface contamination. *Journal of Analytical Toxicology*, 37, 433-439.
- Nussbanmer, S., Fleury-Souverain, S., Aianoni, P., Sadeghipour, F., Hochstrasser, D. F., Bonnaty, F., Veuthey, J. -L., Geiser, L. (2010). Simultaneous quantification of ten cytotoxic drugs by a validated LC-ESI-MS/MS method. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 398, 3033-3042.
- Acevo, J. L., Benitez, F. J., Teva, F., Leal, A. (2010). Retention of emerging micropollutants from up water and a municipal secondary effluent by ultrafiltration and nanofiltration. *Chemical Engineering Journal*, 163 (3), 264-272.
- Klameth, N., Rizzo, L., Malato, S., Maldonado, M., Agüera, A., Fernandez, A. (2010). Degradation of fifteen emerging contaminants at mg L⁻¹ initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents. *Water Research*, 44, 545-554.
- Miranda, N., Ignacio, M., Coronado, J., Malato, S. (2010). Degradation study of 15 emerging contaminants at low concentration by immobilized TiO₂ in a pilot plant. *Catalysis Today*, 151, 107-113.
- Homem, V., Santos, L. (2011). Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous

- matrixes - A review. *Journal of Environmental Management*, 92, 2304-2347.
- Metzalf and Eddy (2003). *Wastewater Engineering-Treatment and Reuse*. McGraw-Hill - 4th Edition.
- Glaze, W. H., Kang, J. W., Chapin, D. H. (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Sci. Eng.*, 9 (4), 335.
- Andersson, R., Caprio, V., Isola, A., Marotta, R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 43, 51-59.
- Tiburcio, E. R. L., Pereira-Zamora, P., Leal, E. S. (2004). Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. *Quim. Nova*, 27 (3), 441-446.
- Macák, J., Hildebrand, H., Marten, U., Schlmki, P. (2008). Mechanistic aspects and growth of large diameter self-organized TiO₂ nanotubes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 621, 254-266.
- Brumella, M. F., Diamant, M. V., Pedferri, M. P., Di Fonzo, F., Casari, C. S., Li Bassi, A. (2007). Photocatalytic behavior of different titanium dioxide layers. *Thin Solid Films*, 515, 6599-6613.
- Dijkstra, M. F. J., Michorius, A., Buwalda, H., Panneman, H. J., Winkelman, J. G. M., Beenackers, A. A. C. M. (2001). Comparison of the efficiency of immobilized and suspended systems in photocatalytic degradation. *Catalysis Today*, 66, 487-494.
- Parra, S., Staica, S. E., Guasagullo, E., Thampi, K. R. (2004). Photocatalytic degradation of strazine using suspended and supported TiO₂. *Appl. Catal. B*, 51, 107-116.
- Asma, M., Lorna, J., Mohammad, B. and Waa, R. (2013). Carbon doped TiO₂ nanotubes photoanodes prepared by in-situ anodic oxidation of Ti-foil in acidic and organic medium with photocurrent enhancement. *Ceramics International*, 39, 3731-3739.
- Martínquiel, H. D. (2004). Degradação de nominal polioxido e de efluente tóxico por meio de electrocoagulação e processos fenton. Tesis (Maestría en química) - Universidad Federal de Santa Maria, RS.
- Martins, M. F. (2013). Parabenos em efluente hospitalar: quantificação e identificação de metabólitos e subprodutos de oxidação avançada. Tesis (Maestría en química) - Universidad Federal de Santa Maria, RS.
- Souza, M. D., Reichert, J. F., De Oliveira, A. J., Martins, F. A. (2016). Microextração líquido-líquido dispersiva para determinação de doxetaxel em efluente hospitalar por HPLC-DAD. *XXIII Encontro de química da região sul*.
- Calado, V. (2003). Planejamento de experimentos usando o estatística. E-Papers Serviços Editoriais.
- Rodrigues, M. I., IEMDA, A. F. (2009). Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos. Campinas: Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor.
- Raja, K. S., Mura, M., Paramguru, K. (2005). Formation of self-ordered nano-tubular structure of anodic oxide layer on titanium. *Electrochimica Acta*, 51, 154-165.
- Bestem, M., Frauz, S., Cuzzolli, M., Arouso, P. and Cavalloni, P. L. (2007). Structure of nanotubular titanium oxide templates prepared by electrochemical anodization in H₂SO₄/HF solutions. *Thin Solid Films*, 515, 5253-5258.
- Mohapatra, S. K., Mura, M., Mahajan, V. K. and Raja, K. S. (2007). A novel method for the synthesis of titania nanotubes using sonochemical method and its application for photoelectrochemical splitting of water. *Journal of Catalysis*, 246, 362-369.
- Macák, J., Hildebrand, H., Marten, U. and Schlmki, P. (2008). Mechanistic aspects and growth of large diameter self-organized TiO₂ nanotubes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*,

13. REFERENCIAS

- Abdullah, M., Low, G., Matthews, R. W. (1990). Effects of common inorganic ions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated titanium dioxide. *Journal of Physical Chemistry*, **94**, 6820.
- Acero, J. L., Benítez, F. J., Teva, F., Leal, A. (2010). Retention of emerging micropollutants from up water and a municipal secondary effluent by ultrafiltration and nanofiltration. *Chemical Engineering Journal*, **163 (3)**, 264-272.
- Acevedo-Peña, P., Carrera-Crespo, J. E., González, F., González, I. (2014). Effect of heat treatment on the cristal phase composition, semiconducting properties and photoelectrocatalytic color removal efficiency of TiO₂ nanotubes arrays. *Electrochimica Acta*. Article in press.
- Aguiar, (2006). Determinación del tipo de membrana óptimo para potabilizar el agua del Acuífero del Tula. Tesis (Maestría en ingeniería ambiental) - Instituto de Ingeniería, UNAM.
- Ahmed, S., Rasul, M. G., Brown, R., Hashib, M. A. (2011). Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *Journal of Environmental Management*, **92**, 311-330.
- Alfano, O. M., Bahnemann, D., Cassano, A. E., Dillert, R., Goslich, R. (2000). Photocatalysis in water environments using artificial and solar light. *Catalysis Today*, **58**, 199-230.
- Andreozi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, **53**, 51-59.
- Arcos, A.O.A. (2010). Consideraciones básicas de ingeniería para el diseño de una planta potabilizadora para Cerro Colorado con un proceso de nanofiltración. Tesis (Programa de Maestría y doctorado en ingeniería) - Instituto de Ingeniería, UNAM.
- Asma, M., Lorna, J., Mohammad, B., Wan, R. (2013). Carbon doped TiO₂ nanotubes photoanodes prepared by in-situ anodic oxidation of Ti-foil in acidic and organic medium with photocurrent enhancement. *Ceramics International*, **39**, 3731-3739.
- Autin, O., Hart, J., Jarvis P., MacAdam, J., Parsons, S., Jefferson, B. (2013). The impact of background organic matter and alkalinity on the degradation of the pesticide metaldehyde by two advanced oxidation processes: UV/H₂O₂ and UV/TiO₂. *Water Research*, **47**, 2041-2049.
- AWWA, American Water Works Association (1998). Tratamiento de Agua por Procesos de Membrana. *Editores Royce*, **1**.
- Barceló, D. (2003). Emerging pollutants in water analysis. *Trends in Analytical Chemistry*, **22 (10)**, 685-696.
- Becerril, J. E. (2009). Contaminantes emergentes en el agua. *Revista Digital Universitaria*, **10 (8)**, 1067-6079.

- Beranek, R., Tsuchiya, H., Sugishima, T., Macak, J. M., Taveira, L. Fujimoto, S. Kisch, H. Schmuki, P. (2005). Enhancement and limits of the photoelectrochemical response from anodic TiO₂ nanotubes. *Applied Physics Letters*, **87**, 243114.
- Berger, S., Kunze, J., Schmuki, P., LeClere, D., Valota, A. T., Skeldon, P., Thompson, G. E. (2009). A Lithographic approach to determine volume expansion factors during anodization: Using the example of initiation and growth of TiO₂-nanotubes. *Electrochemical acta*. **54**, 5942-5948.
- Bestetti, M., Franz, S., Cuzzolin, M., Arosio, P., Cavallotti P. L. (2007). Structure of nanotubular titanium oxide templates prepared by electrochemical anodization in H₂SO₄/HF solutions. *Thin Solid Films*, **515**, 5253-5258.
- Bignozzi, C. A. (2011). Photocatalysis. *Springer*, **303**, 10-11.
- Bila, D. M., Dezotti, M. (2007). Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. *Química Nova*, **30 (3)**, 651-666.
- Bonton, A., Bouchard, C., Barbeau, B., Jedrzejak, S. (2011). Comparative life cycle assessment of water treatment plants. *Desalination*, **35**.
- Brunella, M. F., Diamanti, M. V., Pedferri, M. P., Di Fonzo, F., Casari, C. S., Li Bassi, A. (2007). Photocatalytic behavior of different titanium dioxide layers. *Thin Solid Films*, **515**, 6309-6313.
- Burns, R., Crittenden, J. C., Hand, D. W., Sutter, L. L., Salman, S. R. (1999). Effect of inorganic ions in heterogeneous photocatalysis. *Journal of Environmental Engineering*, **125**, 77-85.
- Cai, Q., Paulose, M., Varghese, O. K., Grimes, C. A. (2005). The effect of electrolyte composition on the fabrication of self-organized titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation. *Journal of Materials Research*, **20**, 230.
- Campbell, C. G., Borglin, S. E., Grayson, A., Wozel, E., Stingfellow, W. T. (2006). Biologically directed environmental monitoring, fate and transport of estrogenic endocrine disrupting compounds in water: A review. *Chemosphere*, **65 (8)**, 1265-1280.
- Carp, O., Huisman, C., Reller, A. (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, **32**, 33-177.
- CEPIS, Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente (2002). Desinfección del agua. Lima **VIII**, 211.
- Chang, H-Y., Tzeng, W-J., Cheng, S-Y. (2009). Modification of TiO₂ nanotube arrays by solution coating. *Solid State Ionics*, **180**, 817-821.
- Chávez, A., Maya, C., Gibson, R., Jiménez, B. (2011). The removal of microorganisms and organic micropollutants from wastewater during infiltration to aquifers after irrigation of farmland in the Tula Valley, Mexico. *Environmental Pollution*, **159**, 1354-1362.
- Chávez, A. (2015). Eliminación de los contaminantes orgánicos del rechazo de un sistema de nanofiltración mediante oxidación avanzada con dióxido de titanio. Tesis (Maestría en ingeniería ambiental) - Instituto de Ingeniería, UNAM.

- Chávez-Mejía, A., Chávez-Velasco, A., Zaragoza-Sánchez, P., Jiménez-Cisneros, B. (2017). Photo-Oxidation Treatment of the Reject Stream of a Nanofiltration Membrane System. *In: Maciel-Cerda A. (eds) Membranes: Materials, Simulations, and Applications, Springer Cham*, 105-111.
- Chen, H. Y., Zahraa, O., Bouchy, M. (1997). Inhibition of the adsorption and photocatalytic degradation of an organic contaminant in an aqueous suspension of TiO₂ by inorganic ions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **108**, 37-44.
- Chen, D., Ray, A. K. (1998). Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ suspension. *Water Research*, **32**, 3223-3234.
- Chin, S. S., Chiang, K., Fane, A. G. (2006). The stability of polymeric membranes in TiO₂ photocatalysis process. *Journal of Membrane Science*, **275**, 202-211.
- Choi, W., Termin, A., Hoffman, M. R. (1994). The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. *Journal of Physical Chemistry*, **98**, 13669-13679.
- Chong, M. N., Bo Jin, Christopher, W. K. Chow, Chris Saint (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water research*, **44**, 2997-3027.
- Chong, M. N., Lei, S., Jin, B., Saint, C., Chow, C. W. K. (2009a). Optimisation of an annular photoreactor process for degradation of Congo red using a newly synthesized titania impregnated kaolinite nano-photocatalyst. *Separation and Purification Technology*, **67**, 355-363.
- Chong, M. N., Jin, B., Zhu, H. Y., Chow, C. W. K., Saint, C. (2009b). Application of H-titanate nanofibers for degradation of Congo red in an annular slurry photoreactor. *Chemical Engineering Journal*, **150**, 49-54.
- CONAGUA (2003). Requisitos para la descarga artificial de acuíferos con agua residual tratada. *Norma Oficial Mexicana 014 (NOM-014-CONAGUA-2003)*.
- Connolly, L., Ropstad, E., Verhaegen, S. (2011). In vitro bioassays for the study of endocrine-disrupting food additives and contaminants. *Trends in Analytical Chemistry*, **30**, 227-238.
- Crittenden, J. C., Zhang, Y., Hand, D. W., Perram, D. L., Marchand, E. G. (1996). Solar detoxification of fuel-contaminated groundwater using fixed-bed photocatalysts. *Water Environment Research*, **68**, 270-278.
- Daughton, C. G., Ternes, T. A. (1999). Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change? *Environmental Health Perspectives*, **107**, 907-928.
- De la Cruz, N., Giménez, J., Esplugas, S., Grandjean, D., De Alencastro, L. F., Pulgarín, C. (2012). Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. *Water Research*, **46**, 1947-1957.
- Delannay, F. (1984). Characterization of heterogeneous Catalysts. *Marcel Dekker, Inc.*,

- New York*, 125-156, 324-328.
- Devi, L. G., Murthy, B. N. (2008). Characterization of Mo doped TiO₂ and its enhanced photocatalytic activity under visible light. *Catalysis Letter*, **215**, 320-330.
- Devi, L. G., Murthy, B. N., Kumar, S. G. (2009a). Photocatalytic activity of V⁵⁺, Mo⁶⁺ and Th⁴⁺ doped polycrystalline TiO₂ for the degradation of chlorpyrifos under UV/solar light. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **308**, 174-181.
- Devi, L. G., Murthy, B. N., Kumar, S. G. (2009b). Photocatalytic degradation of imidachloprid under solar light using metal ion doped TiO₂ nano particles; influence of oxide state and electronic configuration of dopants. *Catalysis Letter*, **130**, 496-503.
- Diamanti, M. V., Pedferri, M. P. (2007). Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation. *Corrosion Science*, **49**, 939-948.
- Diamanti, M. V., Spreafico, F. C., Pedferri M. P. (2013). Production of anodic TiO₂ nanofilms and their characterization. *Physics Procedia*, **40**, 30 – 37.
- Diebold, U. (2003). The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, **48**, 53-229.
- Dijkstra, M. F. J., Michorius, A., Buwalda, H., Panneman, H. J., Winkelman, J. G. M., Beenackers, A. A. C. M. (2001). Comparison of the efficiency of immobilized and suspended systems in photocatalytic degradation. *Catalysis Today*, **66**, 487-494.
- Domènech, X., Jardim, W., Litter, M. (2001). Procesos de oxidación para la eliminación de contaminantes. En M. A. Blesa (Ed.), *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, 2-26.
- Dutta, K. P., Ray, A. K. (2004). Experimental investigation of Taylor vortex photocatalytic reactor for water purification. *Chemical Engineering Science*, **59**, 5249-5259.
- Evgenidou, E., Fytianos, K., Poullos, I. (2005). Semiconductor-sensitized photodegradation of dichlorvos in water using TiO₂ and ZnO as catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **59**, 81-89.
- Félix-Cañedo, T. E., Durán-Álvarez, J. C., Jiménez-Cisneros, B. (2013). The occurrence and distribution of a group of organic micropollutants in Mexico City's water sources. *Science of the Total Environment*, **454-455**, 109-118.
- Folleto informativo Oxígeno Disuelto (OD) [En línea]. Folleto informativo 3.1.1.0. [Fecha de consulta: 9 de enero de 2017]. Disponible en: http://www.waterboards.ca.gov/water_issues/programs/swamp/docs/cwt/guidance/3110sp.pdf
- Frank, S. N., Bard, A. J. (1997a). Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solution at TiO₂ powder. *Journal of the American Chemical Society*, **99**, 303-304.
- Frank, S. N., Bard, A. J. (1997b). Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders. *Journal of Physical Chemistry*, **81**, 1484-1488.

- Fresno, F., Guillard, C., Coronado, J., Chovelon, J. M., Tudela, D., Soria, J., Herrmann, J. (2005). Photocatalytic degradation of a sulfonylurea herbicide over pure and tintoped TiO₂ photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **173**, 13-20.
- Fu, X., Clark, L. A., Zeltner, W. A., Anderson, M. A. (1996). Effects of reaction temperature and water vapour content on the heterogeneous photocatalytic oxidation of ethylene. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **97**, 181-186.
- Fujishima, A., Rao, T. N., Tryk, D. A. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **1**, 1-21.
- Gallegos, E., Warren, A., Robles, E., Campoy, E., Calderón, A., Sainz, M. G., Bonilla, P., Escolero, O. (1999). The effects of wastewater irrigation on groundwater quality in Mexico. *Water Science and Technology*, **40 (2)**, 45–52.
- Gaya, U. I., Abdullah, A. H. (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **9**, 1-12.
- Ghicov, A., Tsuchiya, H., Macak, J. M., Schmuki, P. (2005). *Electrochemistry Communications*, **7**.
- Gibson, R., Becerril, B. E., Castro, S. V., Jiménez, B. (2007). Determination of acidic pharmaceuticals and potential endocrine disrupting compounds in wastewaters and spring waters by selective elution and analysis by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, **1169**, 31-39.
- Glaze, W. H., Kang, J. W., Chapin, D. H. (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Science and Engineering*, **9 (4)**, 335.
- Gogate, P. R., Pandit, A. B. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, **8**, 501-551.
- Guillard, C., Lachheb, H., Houas, A., Ksibi, M., Elaloui, E., Hermann, J. M. (2003). Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂. *Journal of Photochemistry Photobiology A: Chemistry*, **158**, 27-36.
- Habibi, M. H., Hassanzadeh, A., Mahdavi, S. (2005). The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three textile azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **172**, 89-96.
- Hailei, L., Lixin, C., Wei, L., Ge, S. and Bohua, D. (2012). Synthesis and investigation of TiO₂ nanotube arrays prepared by anodization and their photocatalytic activity. *Ceramics International*, **38**, 5791-5797.
- Hamadian, M., Reisi-Vanani, A., Majedi, A. (2009). Preparation and characterization

- of S-doped TiO₂ nanoparticles, effect of calcination temperature and evaluation of photocatalytic activity. *Materials Chemistry and Physics*, **116**, 376–382.
- Hammer, M., Hammer, M. Jr. (2008). Water and wastewater technology. Pearson/Prentice Hall -7th edition, 460.
- Hernández, J. M., García, L. A., García, R., Cueto, A., Carmona, J. A. (2012). Estudio cinético de la fotodegradación del naranja de metilo en presencia de TiO₂: efecto de la fuente de radiación UV, concentración del azo-colorante y del catalizador. *Avances en Ciencia e Ingeniería*, **3(2)**, 25-34.
- Herrmann, J. M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, **53**, 115-129.
- Homem, V., Santos, L. (2011). Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices-A review. *Journal of Environmental Management*, **92**, 2304-2347.
- Hyeoung, Ho Park, Il, Song Park, Kyeong, Seon Kim, Woo, Yong Jeon, Byeung, Kyeun Park, Hyung, Seop Kim, Tae, Sung Bae, Min Ho, Lee (2010). Bioactive and electrochemical characterization of TiO₂ nanotubes on titanium via anodic oxidation. *Electrochimica Acta*, **55**, 6109–6114.
- Jaeger, V., Wilson, W., Subramanian, V. (2011). Photodegradation of methyl orange and 2,3-butanedione on titanium-dioxide nanotube arrays efficiently synthesized on titanium coils. *Applied Catalysis B: Environmental*, **110**, 6– 13.
- Jiménez, B., Chávez, A. (1997). Treatment of Mexico City Wastewater for Irrigation Purpose. *Environmental Technology*, **18**, 721-736.
- Jiménez, B., Chávez, A. (1999). Evaluación de la aplicabilidad de membranas para potabilizar el agua del acuífero del Mezquital. *Elaborado para la Comisión Nacional del Agua por el Instituto de Ingeniería, UNAM*. Proyecto 9340. Informe Parcial.
- Jiménez, B., Chávez, A. (2004). Quality assessment of an aquifer recharged with wastewater for its potential use as drinking source: El Mezquital Valley Case. *Water Science and Technology*, **50**, 269-273.
- Jiménez, B., Marín, L. (2004). El agua en México vista desde la academia. *Academia Mexicana de Ciencias*, 15-32.
- Jimenez, B. (2005). Treatment technology and standards for agricultural wastewater reuse: A Case Study in Mexico. *Irrigation and Drainage*, **54(1)**, 23-35.
- Jiménez, B. (2007). Información y calidad del agua en México. *TRAYECTORIAS*, **24**, 45-56.
- Jiménez, B. Chávez, A., Navarro, I., Gibson, R., Durán, J. C., Guimarães, A., Zarandayaa, S. (2010). Fate of emerging pollutants in soils irrigated with untreated wastewater– Tula Valley, Mexico. *UNESCO-IHP Water Quality Case Study*.
- Jiménez, C. B. (2011). Reúso del agua del manantial de Cerro Colorado (Valle de Tula) para la recarga del acuífero del Valle de México. *Instituto de Ciencia y Tecnología del DF*, **1**, 18-19.

- Jiménez, B., Chávez, A., Torner, F., Maya, C., Chávez, A., Lucario, S., Sánchez, D., Salvador, R., Villegas, G., Giraldo, K. (2013). Reúso del agua del manantial de Cerro Colorado (Valle de Tula) para la recarga del acuífero del Valle de México. *Informe Final*. Reporte final de proyecto para Secretaría de Ciencia, Tecnología e Innovación del Distrito Federal.
- Joseph, C. G., Puma, G. L., Bono, A., Krishnaiah, D. (2009). Sonophotocatalysis in advanced oxidation process: A short review. *Ultrasonics Sonochemistry*, **16**, 583-589.
- Junbo, Z., Di, M., Hong, Z., An, L., Jiao, L. M., Shengtian, H. (2008). Photocatalytic decolorization of methyl orange solution with potassium peroxydisulfate. *Central European Journal of Chemistry*, **6(2)**, 245-252.
- Kato, S., Hirano, Y., Iwata, M., Sano, T., Takeuchi, K., Matsuzawa, S. (2005). Photocatalytic degradation of gaseous sulphur compounds by silver-deposited titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, **57**, 109-115.
- Katsumata, H., Sada, M., Nakaoka, Y., Kaneco, S., Suzuki, T., Ohta, K. (2009). Photocatalytic degradation of diuron in aqueous solution by platinized TiO₂. *Journal of Hazardous Materials*, **171 (1-3)**, 1081-1087.
- Kimura, K., Amy, G., Drewes, J., Watanabe, Y. (2003). Adsorption of hydrophobic compounds onto NF/RO membranes: an artifact leading to overestimation of rejection. *Journal of Membrane Science*, **221**, 89-101.
- Klamerth, N., Miranda, N., Malato, S., Agüera, A., Fernández-Alba, A. R., Maldonado, M. I., Maldonado, J. M. (2009). Degradation of emerging contaminants at low concentrations in MWTPs effluents with mild solar photo-Fenton and TiO₂. *Catalysis Today*, **144**, 124-130.
- Klamerth, N., Rizzo L., Malato, S., Maldonado, M., Agüera, A., Fernandez, A. (2010). Degradation of fifteen emerging contaminants at mg L⁻¹ initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents. *Water Research*, **44**, 545-554.
- Klimova, T. (2015). Catálisis. Curso de maestría en Ingeniería Química UNAM.
- Kozłowska, T. K., Namiesnik, J., Górecki, T. (2010). Determination of estrogenic endocrine disruptors in environmental samples – a review of chromatographic methods. *Critical reviews in analytical chemistry*, **40 (3)**, 194-201.
- Kümmerer, K. (2001). Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources – A review. *Chemosphere*, **45 (6-7)**, 957-969.
- Lair, A., Ferronato, C., Chovelon, J-M., Herrmann J-M. (2008). Naphthalene degradation in water by heterogeneous photocatalysis: An investigation of the influence of inorganic anions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **193**, 193-203.
- Leng, W., Liu, H., Cheng, S., Zhang, J., Cao, C. (2000). Kinetics of photocatalytic degradation of aniline in water over TiO₂ supported on porous nickel. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **131**, 125-132.

- Liang, H. C., Li, X. Z. (2009). Effects of structure of anodic TiO₂ nanotube arrays on photocatalytic activity for the degradation of 2,3-dichlorophenol in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, **162**, 1415–1422.
- Lindner, M., Bahnemann, D. W., Hirthe, B., Griebler, W. D. (1995). Novel TiO₂ powders as highly active photocatalysts. In: Stine, W. R., Tanaka, T., Claridge, D. E. (Eds.), *Solar Water Detoxification*; Solar Engineering ASME, New York, 339.
- Liqiang, J., Dejun, W., Baiqi, W., Shudan, L., Baifu, X., Honggang, F., Jiazhong, S. (2006). Effects of noble metal modification on surface oxygen composition, charge separation and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **244**, 193-200.
- Macak, J. M., Sirotna, K., Schmuki, P. (2005). Self-organized porous titanium oxide prepared in Na₂SO₄/NaF electrolytes. *Electrochimica Acta*, **50**, 3679–3684.
- Macak, J., Hildebrand, H., Marten, U., Schmuki P. (2008). Mechanistic aspects and growth of large diameter self-organized TiO₂ nanotubes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **621**, 254-266.
- Mahajan, V. K., Misra, M., Raja, K. S. (2008). Selforganized TiO₂ nanotubular arrays for photoelectrochemical hydrogen generation: effect of crystallization and defect structures. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **41**, 125307.
- Mardare, D., Rusu, G. I. (2000). Studies on the electronic transport properties of some aromatic polysulfones in thin films. *Material science and engineering*, **515**, 68.
- Marranquiel, H. D. (2004). Degradación de nonilfenol polietoxilado e de efluente têxtil por meio de electrocuagulação e procesos fenton. Tesis (Maestría en química) – Universidad Federal de Santa María, RS.
- Martins, M. F. (2013). Parabenos em efluente hospitalar: quantificação e identificação de metabólitos e subprodutos de oxidação avançada. Tesis (Maestría en química) – Universidad Federal de Santa María, RS.
- Masahashi, N., Semboshi, S., Ohtsu, N., Oku, M. (2008). Microstructure and superhydrophilicity of anodic TiO₂ films on pure titanium. *Thin Solid Films*, **516**, 7488-7496.
- Mathews, R. W. (1988). Kinetics of photocatalytic oxidation of organic solutes over titanium dioxide catalysis. *Journal of Catalysis*, **111**, 264-272.
- Mathews, R. W. (1990). Purification of water with near-UV illuminated suspensions of titanium dioxide. *Water Research*, **24 (5)**, 653-660.
- Matthews, R. W. y McEnvoy, S. R. (1992). Photocatalytic degradation of phenol in the presence of near-UV illuminated titanium dioxide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **64**, 231.
- Mazille, F., Schoettl, T., Klammerth, N., Malato, S., Pulgarin, C. (2010). Field solar degradation of pesticides and emerging water contaminants mediated by polymer films containing titanium and iron oxide with synergistic heterogeneous photocatalytic activity at neutral pH. *Water Research*, **44**, 3029-3038.
- Meng, N. C., Bo, J., Christopher, W. K. C., Chris, S. (2010). Recent developments in

- photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, **44**, 2997-3027.
- Metcalf, Eddy (2003). *Wastewater Engineering-Treatment and Reuse*. McGraw-Hill – 4th Edition.
- Mills, A., Le Hunte, S. (1997). An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **108**, 1-35.
- Mills, A., Morris, S. (1993). Photo-mineralization of 4-chlororphenol sensitized by titanium dioxide: a study of the initial kinetics of carbon dioxide photogeneration. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **71**, 75-83.
- Miranda, N., Ignacio, M., Coronado, J., Malato, S. (2010). Degradation study of 15 emerging contaminants at low concentration by immobilized TiO₂ in a pilot plant. *Catalysis Today*, **151**, 107-113.
- Mohapatra, S. K., Misra, M., Mahajan, V. K., Raja K. S. (2007). A novel method for the synthesis of titania nanotubes using sonoelectrochemical method and its application for photoelectrochemical splitting of water. *Journal of Catalysis*, **246**, 362-369.
- Moza, S. (2010). Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review. *Separation and Purification Technology*, **73**, 71-91.
- Mu, Y., Yu, H. Q., Zheng, J. C., Zhang, S. J. (2004). TiO₂-mediated photocatalytic degradation of Orange II with the presence of Mn²⁺ in solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **163**, 311-316.
- Muradov, N. Z., Raissi, A. T., Muzzey, D., Painter, C. R., Kemme, M. R. (1996). Selective photocatalytic degradation of airborne VOCs. *Solar Energy*, **56**, 445-453.
- Murillo, R., Silva, V., Jiménez, B., Chávez, A. (2006). Detección de compuestos orgánicos en el Soil Aquifer Treatment (SAT) del valle de Tula. *Federación Mexicana de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales, A.C. (FEMISCA)*, Memorias Guadalajara, Jal.
- Nagaveni, K., Sivalingam, G., Hegde, M. S., Madras, G. (2004). Solar photocatalytic degradation of dyes: high activity of combustion synthesized nano TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, **48 (2)**, 83-93.
- Neira, F., Arcos, A., Duran, J., Jiménez, B. (2010). Water treatment for drinking: emerging pollutants removal with nanofiltration technology, the Tula valley case study operating conditions and membrane selection for the removal of conventional and emerging pollutants from spring water using nanofiltration technology: The Tula Valley case.
- Ochiai, T., Fujishima, A. (2012). Photoelectrochemical properties of TiO₂ photocatalyst and its applications for environmental purification. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **13**, 247– 262.
- Ochuma, I. J., Fishwick, R. P., Wood, J., Winterbottom, J. M. (2007). Optimisation of degradation conditions of 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene in water and reaction kinetics analysis using a cocurrent downflow contactor photocatalytic reactor.

- Applied Catalysis B: Environmental*, **73**, 259-268.
- Ohtsuka, T., Otsuki, T. (1998). Corrosion Science, 40.
- Okamoto, K., Yamamoto, Y., Anaka, H. T. (1985a). Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO₂ powder. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **58**, 2015–2022.
- Okamoto, K., Yamamoto, Y., Tanaka, H. (1985b). Kinetics of heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over anatase TiO₂ powder. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **58**, 2023–2028.
- Özkan, A., Özkan, M. H., Gürkan, R., Akcay, M., Sökmen, M. (2004). Photocatalytic degradation of a textile azo dye, Sirius Gelb GC on TiO₂ or AgeTiO₂ particles in the absence and presence of UV irradiation: the effects of some inorganic anions on the photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **163**, 29-35.
- Pan, K., Tian, M., Jiang, Z-H., Kjartanson, B., Chen, A. (2012). Electrochemical oxidation of lignin at lead dioxide nanoparticles photoelectrodeposited on TiO₂ nanotubes arrays. *Electrochimica Acta*, **60**, 147-153.
- Pang, Y. L., Lim, S., Ong, H. C., Chong, W. T. (2014). A critical review on the recent progress of synthesizing techniques and fabrication of TiO₂-based nanotubes photocatalysts. *Applied Catalysis A: General*, **481**, 127–142.
- Parent, Y., Blake, D., Magrini, B. K., Lyons, C., Turchi, C., Watt, A., Wolfrum, E., Prairie, M. (1996). Solar photocatalytic process for the purification of water: state of development and barriers to commercialization. *Solar Energy*, **56**, 429-437.
- Parra, S., Stanca, S. E., Guasaguillo, E., Thampi, K. R. (2004). Photocatalytic degradation of atrazine using suspended and supported TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, **51**, 107-116.
- Paulose, M., Prakasam, H. E., Varghese, O. K., Peng, L., Popat, K. C., Mor, G. K., Desai, T. A., Grimes, C. A. (2007). TiO₂ nanotube arrays of 1000 μm length by anodization of titanium foil: phenol red diffusion. *Journal of Physical Chemistry C*. **111** (41), 14992-14997.
- Petrucci, R. H., Harwood, W. S., Herring, F. G. (2013). Química General. 8va. Edición, Prentice Hall, Madrid, secciones 15-15.11.
- Prairie, M. R., Evans, L. R., Martinez, S. L. (1994). Destruction of organics and removal of heavymetals inwater via TiO₂ photocatalysis. In: Eckenfelder, W. W., Roth, J. A., Bowers, A. R. (Eds.), Chemical Oxidation: Technologies for the Nineties, vol. 2. Technomic Publishing Company Inc, Pennsylvania US, 428-441.
- Raja, K. S., Misra, M., Paramguru, K. (2005). Formation of self-ordered nano-tubular structure of anodic oxide layer on titanium. *Electrochimica Acta*, **51**, 154-165.
- Rengaraj, S., Li, X. Z., Tanner, P. A., Pan, Z. F., Pang, G. K. H. (2005). Photocatalytic degradation of methylparathion - an endocrine disruptor by Bi³⁺-doped TiO₂. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **247**, 36-43.
- Riga, A., Soutsas, K., Ntampeglitis, K., Karayannis, V., Papapolymerou, G. (2007).

- Effect of system parameters and of inorganic salts on the decolorization and degradation of Procion H-exl dyes. Comparison of H₂O₂/UV, Fenton, UV/Fenton, TiO₂/UV and TiO₂/UV/H₂O₂ processes. *Desalination*, **211**, 72-86.
- Rincón, A. G., Pulgarin, C. (2003). Photocatalytical inactivation of E. coli: effect of (continuous-intermittent) light intensity and of (suspended-fixed) TiO₂ concentration. *Applied Catalysis B: Environmental*, **44**, 263-284.
- Rincón, A. G., Pulgarin, C. (2004). Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H₂O₂ on E. coli K12 photocatalytic inactivation by TiO₂-implications in solar water disinfection. *Applied Catalysis B: Environmental*, **51**, 283-302.
- Rizzo, L., Koch, J., Belgiorno, V., Anderson, M. A. (2007). Removal of methylene blue in a photocatalytic reactor using polymethylmethacrylate supported TiO₂ nanofilm. *Desalination*, **211**, 1-9.
- Rodríguez, J., Casas, A., Mohedano, F., Zazo, A., Pliego, G., Blasco, S. (2010). Aplicación del proceso fenton a la depuración de efluentes industriales y contaminantes emergentes. *Consolider-Tragua*, 5-20.
- Salgado Tránsito, I. (2007). Diseño de colectores solares parabólico compuesto para estudios de fotocatalisis heterogénea. Tesis (Maestría) – Centro de investigación en energía, UNAM.
- Sanchez, E., Lopez, T. (1995). Effect of the preparation method on the band gap of titania and platinum-titania sol-gel materials. *Materials Letters*, **25 (5-6)**, 271-275.
- Sawyer, C. N., McCarty, P. L. (1967). Chemistry for Sanitary Engineers. McGraw Hill, New York, 349.
- Schäfer, A. I.; Fane, A. G., Wait, T. D. (2005). Nanofiltration: Principles and Application.
- Schmelling, D. C., Gray, K. A., Vamat, P. V. (1997). The influence of solution matrix on the photocatalytic degradation of TNT in TiO₂ slurries. *Water Research*, **31**, 439-1447.
- Schultze, J. W., Lohrengel, M. M. (2000). Stability, Reactivity and Breakdown of Passive Films. Problems of Recent and Future Research. *Electrochimica Acta*, **45**, 2499-2513.
- SEMARNAT (1996). Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas residuales en aguas y bienes nacionales. *Norma Oficial Mexicana 001 (NOM-001-SEMARNAT-1996)*.
- SEMARNAT (1996). Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal. *Norma Oficial Mexicana 002 (NOM-002-SEMARNAT-1996)*.
- SEMARNAT (1997). Límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reusen en servicios al público. *Norma Oficial Mexicana 003 (NOM-003-SEMARNAT-1997)*.
- Saleh, T. A., Gupta, V. K. (2012). Photo-catalyzed degradation of hazardous dye methyl orange by use of a composite catalyst consisting of multi-walled carbon nanotubes and titanium dioxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, **371**, 101–

- 106.
- Serpone, N. (1997). Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **104**, 1-3.
- Shankar, M. V., Anandan, S., Venkatachalam, N. (2004). Novel thin-film reactor for photocatalytic degradation of pesticides in an aqueous solutions. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **79**, 1279–1285.
- Shirayama, H., Tohezo, Y., Taguchi, S. (2001). Photodegradation of chlorinated hydrocarbons in the presence and absence of dissolved oxygen in water. *Water Research*, **35**, 1941-1950.
- Shuxi, D., Yanqiang, W., Toshio, S., Zuliang, D., Hideki, S., Masahiko, A. (2010). Preparation of Highly Crystalline TiO₂ Nanostructures by Acid-assisted Hydrothermal Treatment of Hexagonal-structured Nanocrystalline Titania/Cetyltrimethylammonium Bromide Nanoskeleton. *Nanoscale Research Letters*, **5**, 1829–1835.
- Silva, V. (2008). Evaluación de contaminantes emergentes en fuentes de abastecimiento del Valle de Tula. Tesis (Maestría en ingeniería ambiental)- Instituto de Ingeniería, UNAM.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., Crouch, S. R. (2007). Principios de análisis instrumental. 6ta. Edición, CENGAGE Learning, México, 589-624.
- Skupin da Silva, D. (2012). BTEX: desenvolvimento de barras de extração sortiva, determinação em efluente hospitalar e degradação por meio de fotocatalise heterogênea com TiO₂ suportado em polímeros. Tesis (Maestría en química) – Universidad Federal de Santa María, RS.
- Sohn, Y. S., Smith, Y. R., Misra, M., Subramanian, V. (R). (2008). Electrochemically assisted photocatalytic degradation of methyl orange using anodized titanium dioxide nanotubes. *Applied Catalysis B: Environmental*, **84**, 372–378.
- Song, X-M., Wu, J-M., Yan, M. (2009). Photocatalytic degradation of selected dyes by titania thin films with various nanostructures. *Thin Solid Films*, **517**, 4341-4347.
- SSA (1994). Salud ambiental, agua para uso y consumo humano - Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. *Norma Oficial Mexicana 002 (NOM-127-SSA1-1994)*.
- Tiburtius, E. R. L., Peralta-Zamora, P., Leal, E. S. (2004). Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. *Quimica Nova*, **27 (3)**, 441-446.
- Titanium information [En línea]. titaniumart.com-Fine Art and Functional Works in Titanium. 2011. [Fecha de consulta: 13 de febrero de 2017]. Disponible en: <http://www.titaniumart.com/titanium-info.html>
- Toor, A. P., Verma, A., Jotshi, C. K., Bajpai, P. K., Singh, V. (2006). Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO₂ in a shallow pond slurry reactor. *Dyes and Pigments*, **68**, 53-60.

- Torres, R. J. L. (2001). Potabilización del agua subterránea del Valle del Mezquital mediante membranas para el suministro a la ciudad de México. Tesis (Programa de Maestría y doctorado en ingeniería) - Instituto de Ingeniería, UNAM.
- Tsong, Y. W., Chi, C. W. (1991). Heterogeneous photocatalytic oxidation of phenol with titanium dioxide powders. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **30**, 1293–1300.
- US EPA, Environmental Protection Agency U. S. (2007) List of drinking water contaminants and MCL's. *National Primary Drinking Water Regulations*. EPA 816-F-03-016.
- Van der Bruggen, B., Manttari, M., Nystrom, M. (2008). Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: A review. *Separation Purification technology*, **63**, 251-263.
- Van Hoof, J. H. C, Roelofsen, J. W. (1991). Techniques of zeolite characterization, in, Introduction to zeolite science and practice. *Studies and Surface Science*, **58**.
- Venegas, M. J. (2013). Oxidación de anti-inflamatorios no esteroideos presentes en agua aplicando peróxido de hidrógeno, luz solar y nanopartículas de hierro soportadas en zeolitas. Tesis (maestría en ingeniería ambiental)- Instituto de ingeniería, UNAM.
- Villegas, G. (2014). Degradación de azul de metileno con dióxido de titanio. Tesis (Licenciatura en ingeniería química) - Facultad de Química - Instituto de ingeniería, UNAM. México, D.F.
- Wang, K., Zhang, J., Lou, L., Yang, S., Chen, Y. (2004). UV or visible light induced photodegradation of AOX on TiO₂ particles: the influence of inorganic anions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **165**, 201-207.
- Wang, Y., Hong, C. S. (2000). TiO₂-mediated photomineralization of 2-chlorobiphenyl: the role of O₂. *Water Research*, **34**, 2791-2797.
- WHO, (2006). Guidelines for Drinking-Water Quality First Addendum to third edition 1 Recommendations, WHO Library Cataloguing in-Publication Data.
- Wong, C. C., Chu, W. (2003). The direct photolysis and photocatalytic degradation of alachlor at different TiO₂ and UV sources. *Chemosphere*, **50**, 981-987.
- Xiao, P., Liu, D. W., Garcia, B. B. (2008). Electrochemical and photoelectrical properties of titania nanotube arrays annealed in different gases. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **134**, 367–372.
- Xie, Z. B., Blackwood, D. J. (2010). Effects of anodization parameters on the formation of titania nanotubes in ethylene glycol. *Electrochimica Acta*, **56**, 905-912.
- Yasser, A. S., Mohamed, A. E., Amr, A. E., Radwan, Kh. A, Mousa, I. A, (2013). Photocatalytic degradation of phenol in natural seawater using visible light active carbon modified (CM)-n-TiO₂ nanoparticles under UV light and natural sunlight illuminations. *Chemosphere*, **91**, 307–313.
- Yasuda, K., Schmuki, P. (2007). Control of morphology and composition of self-organized zirconium titanate nanotubes formed in (NH₄)₂SO₄/NH₄F electrolytes.

- Electrochimica Acta*, **52**, 4053-4061.
- Youssef, N. A., Shaban, S. A, Ibrahim, F. A., Mahmoud, A. S. (2016). Degradation of methyl orange using Fenton catalytic reaction. *Egyptian Journal of Petroleum*, Article in press.
- Zhang, L., Yan, F., Su, M., Han, G., Kang, P. (2009). A study on the degradation of methamidophos in the presence of nano-TiO₂ catalyst doped with Re. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **54 (8)**, 1210-1216.
- Zhang, H., Yang, L. (2012). Immobilization of nanoparticle titanium dioxide membrane on polyamide fabric by low temperature hydrothermal method. *Thin Solid Films*, **520**, 5922–5927.
- Zhang, C., Jiang, Y., Li, Y., Hua, Z., Zhou, L., Zhou, M. (2013). Three-dimensional electrochemical process for wastewater treatment: A general review. *Chemical Engineering Journal*, **228**, 455–467.

14. ANEXOS

ANEXO 1

Procedimiento de extracción en fase sólida, elución selectiva y derivatización de fenoles en manantiales, pozos, aguas superficiales y subterráneas

Preparación y limpieza del material

- 1) Viales ámbar y transparentes de 30 y 2 mL se sonicán en agua destilada por 30 minutos y posteriormente se secan a temperatura ambiente.
- 2) Paquetes de 10 viales previamente sonicados y secos se envuelven en papel aluminio para ser introducidos en la mufla a 250°C por 2 horas.
- 3) Microjeringas de 100 µL se lavan con metanol grado HPLC cinco veces antes y después de usarse.
- 4) Los inyectores de los evaporadores de N₂ se limpian haciendo burbujear acetato de etilo.
- 5) Las puntas de las pipetas pasteur y los insertos nuevos se lavan con acetato de etilo. Las pipetas y los insertos se utilizan una sola vez y después se desechan.
- 6) Las fases de extracción se acondicionan adicionando en dos ocasiones 5 mL de acetona grado HPLC seguido de 5 mL de ácido acético al 5% (5 mL de agua grado HPLC + 250 µL de ácido acético) y subsecuentemente 5 mL de agua HPLC.

Extracción en fase sólida (SPE)

- 1) Se toman muestras de 20 mL, se acidifican con H₂SO₄ hasta alcanzar un pH= 2 y se agregan los estándares de recuperación (**Nota 1**) agitando suavemente.
- 2) Las muestras se adicionan a las fases de extracción previamente acondicionadas empleando un flujo de vacío de 5-10 mL/min y una presión de 10 psi, posteriormente se agregan 2 mL de agua HPLC y se dejan secar al vacío durante 90 min. En este punto es importante mencionar que, si no es posible seguir con el análisis, las fases pueden almacenarse en el congelador previamente envueltas en papel aluminio después de secarlas por 30 min a una presión de vacío de 10 psi. El tiempo de almacenamiento no debe exceder de tres meses.

Elución selectiva

- 1) Las fases de extracción se eluyen adicionando 6 mL de acetona HPLC a una velocidad de 1-2 mL/min (máximo 40 gotas por minuto) y los eluatos se reciben en viales de 15 mL como se muestra en la **Figura 50**. Esta fracción contiene al NF y al BPA.



Figura 50. Proceso de elución.

Derivatización

- 1) Los eluatos obtenidos se evaporan con N_2 hasta un volumen aproximado de 100-200 μ L de acetona, después se adicionan 1000 μ L de acetato de etilo y sulfato de sodio anhidro granular para eliminar el agua remanente, se agita suavemente y la fracción líquida se transfiere a un vial de cromatografía de 2 mL. La fracción sólida se lava en dos ocasiones con 300 μ L de acetato de etilo HPLC y con ayuda de una pipeta pasteur, los lavados se traspasan al vial de 2 mL.
- 2) Las muestras se evaporan hasta alcanzar un volumen aproximado de 200-250 μ L. Posteriormente, se adicionan los estándares internos (**Nota 2**) y por otra parte se prepara el estándar de fenoles agregando a un vial de cromatografía los estándares de recuperación, el estándar interno y los analitos (**Nota 3**).
- 3) Las muestras y el estándar de fenoles se evaporan con N_2 hasta sequedad.
- 4) La derivatización de las muestras y del estándar de fenoles se realiza adicionando 15 μ L de piridina y 35 μ L del agente derivatizante BSTFA. Una vez agregado el BSTFA los viales se tapan con aluminio muflado y se agitan en un vórtex.
- 5) Los viales reconstituidos con piridina y BSTFA se colocan en una parrilla de calentamiento a 60°C para su digestión durante 30 minutos, después se retiran y usando las pipetas pasteur las muestras se transfieren a los insertos.
- 6) Finalmente, los insertos se colocan dentro de los viales de cromatografía, se tapan con septas y se inyectan en el cromatógrafo de gases tras preparar la secuencia apropiada.

Nota 1

Estándar de recuperación	volumen/concentración de la solución adicionada	cantidad agregada
4- <i>n</i> -nonilfenol	100 µL de 1 ng/µL	100 ng
d ₁₆ -bisfenol-A	100 µL de 1 ng/µL	100 ng

Nota 2

Estándar interno	volumen/concentración de la solución adicionada	cantidad agregada
d ₄ -4- <i>n</i> -nonilfenol	10 µL de 10 ng/µL	100 ng

Nota 3

Estándar	volumen/concentración de la solución adicionada	cantidad agregada
Nonilfenoles (mezcla técnica)	50 µL de 10 ng/µL	500 ng
Bisfenol-A	50 µL de 10 ng/µL	500 ng

ANEXO 2

Técnicas de caracterización de materiales

Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)

El microscopio electrónico de barrido es un dispositivo que emplea un haz de electrones muy fino que barre la superficie de una muestra sólida para formar una imagen. En el proceso de barrido se producen varios tipos de señales desde la superficie de la muestra (**Figura 51**). En los instrumentos para FESEM la imagen se construye con los electrones retrodispersados y secundarios de baja energía (menos de 50 eV) emitidos por la muestra. Para fines de análisis químico muchos instrumentos están equipados con detectores de rayos X que facilitan las determinaciones cualitativas y cuantitativas mediante dispersión de energía [Skoog *et al.*, 2007].

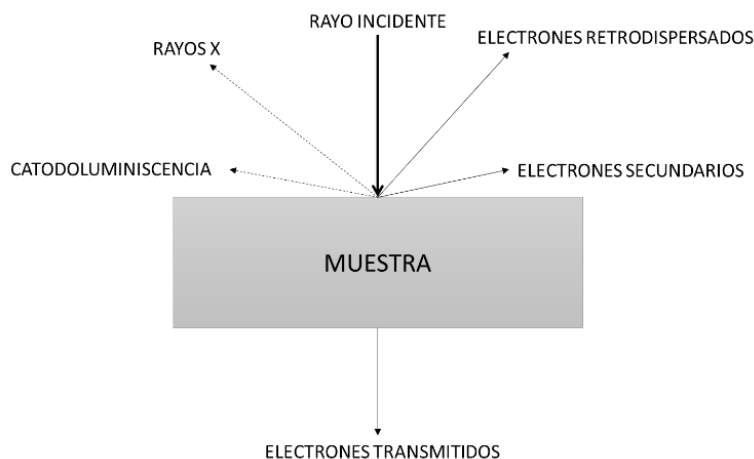


Figura 51. Diagrama de algunas de las señales que se generan con un Microscopio Electrónico de Barrido.

Espectroscopía dispersiva de energía (EDS)

El análisis EDS permite identificar de manera cualitativa y semicuantitativa todos los elementos químicos con número atómico mayor a 4. Mediante una sonda acoplada al microscopio electrónico de barrido se puede realizar un análisis semicuantitativo puntual. Para llevar a cabo dicho estudio es necesario que la muestra sea bombardeada por un haz enfocado de electrones, ésta emite un espectro de rayos X los cuales son detectados y medidos con un sistema dispersivo de energías. Los rayos X emitidos tienen una energía característica en KeV la cual es específica del núcleo donde se originan, de manera que es posible determinar el porcentaje de cada elemento presente [Ubero-Pascal, 2008].

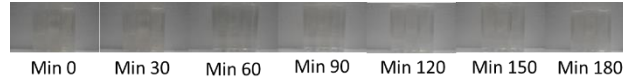
Difracción de rayos X (XRD)

En esta técnica un haz de rayos X ($\lambda \sim 0.5-2 \text{ \AA}$) se hace incidir sobre una muestra y como consecuencia se observa una difracción de rayos X monocromáticos cuyas líneas de difracción son producidas por el arreglo repetitivo de planos cristalinos. Dicha difracción obedece la ley de Bragg ($\lambda = 2d \sin \theta$) donde d es el espaciamiento entre los planos de la fase cristalina. En el experimento se mide la intensidad de los rayos X difractados en función del ángulo de difracción generando un difractograma. El difractograma se utiliza para identificar las fases cristalinas presentes en la muestra, para lo cual se hace uso de espectros de muestras patrón contenidos en bancos de datos como el ASTM o el JCPDS [Delannay, 1984]. Esta técnica proporciona información sobre las propiedades estructurales de los materiales, cristalinidad, tamaño de cristal, etc. [Delannay, 1984; Van Hoof y Roelofsen, 1991].

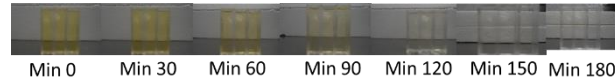
ANEXO 3

- **Degradación de NM usando los TNT-A**

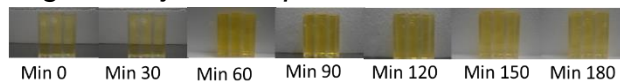
- *FCH de NM a 1 mg/L sin ajuste de pH*



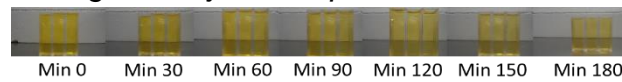
- *FCH de NM a 5 mg/L sin ajuste de pH*



- *FCH de NM a 7 mg/L sin ajuste de pH*

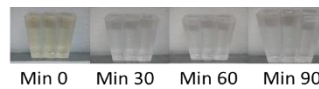


- *FCH de NM a 10 mg/L sin ajuste de pH*

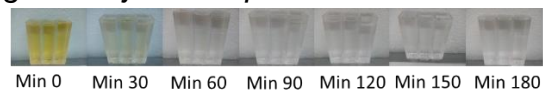


- **Degradación de NM usando los TNT-O**

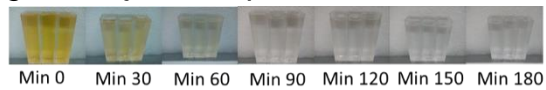
- *FCH de NM a 1 mg/L sin ajuste de pH*



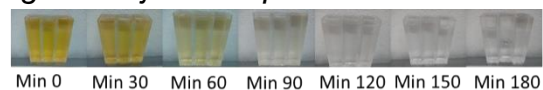
- *FCH de NM a 5 mg/L sin ajuste de pH*



- *FCH de NM a 7 mg/L sin ajuste de pH*



- *FCH de NM a 10 mg/L sin ajuste de pH*



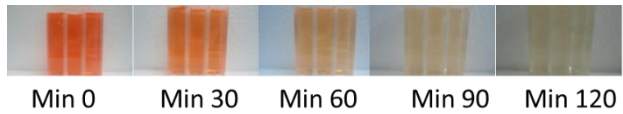
ANEXO 4

- **Degradación de NM (10 mg/L) usando los TNT-A**

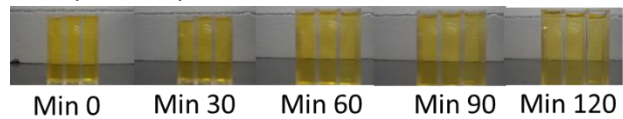
- *FCH de NM a pH 1*



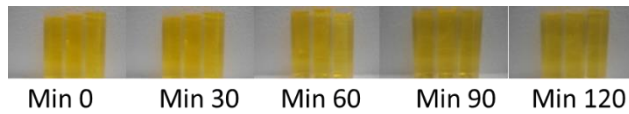
- *FCH de NM a pH 3*



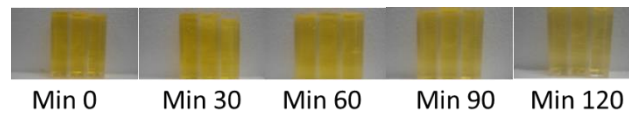
- *FCH de NM a pH 5.6 (natural)*



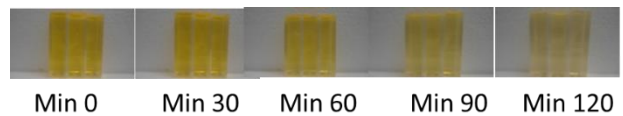
- *FCH de NM a pH 7*



- *FCH de NM a pH 10*



- *FCH de NM a pH 12*

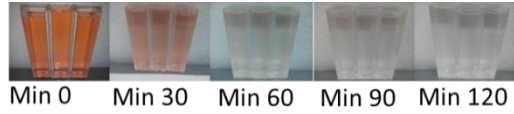


- **Degradación de NM (10 mg/L) usando los TNT-O**

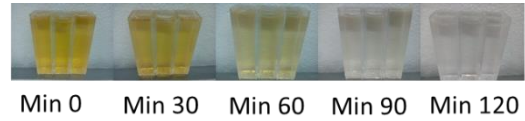
- *FCH de NM a pH 1*



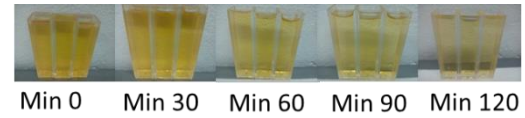
- *FCH de NM a pH 3*



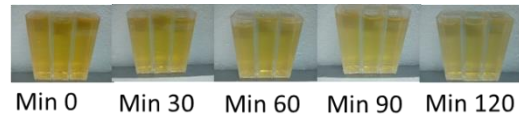
- *FCH de NM a pH 5.6 (natural)*



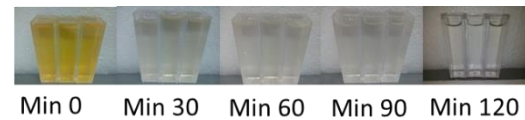
- *FCH de NM a pH 7*



- *FCH de NM a pH 10*



- *FCH de NM a pH 12*



ANEXO 5

Consideraciones teóricas para el pretratamiento del agua del manantial de Cerro Colorado

El pretratamiento del agua es necesario para proteger la membrana y mejorar su rendimiento. La protección usualmente se refiere a prevenir el ensuciamiento, ya sea microbiológico o por partículas coloidales mayores a $0.45\ \mu\text{m}$. En muchos casos la reducción en el caudal del permeado se debe al ensuciamiento de la membrana. El ensuciamiento afecta la vida útil de las membranas. Además, la limpieza continua o cambio de las membranas provoca retrasos y tiempos muertos. Los intervalos de limpieza están en función de la calidad del agua de alimentación, del equipo de filtración y de las condiciones del proceso [Schäfer *et al.*, 2005].

Los principales responsables del ensuciamiento en un SMNF son las sales inorgánicas poco solubles, los coloides o materia particulada (MON), los compuestos orgánicos disueltos y los microorganismos. El ensuciamiento puede ser controlado a través de la optimización del proceso de filtración, mediante la adecuada elección del tipo y material de la membrana de nanofiltración, la configuración de los módulos y los parámetros de nanofiltración: caudal, presión y temperatura. Sin embargo, lo más apropiado es realizar un pretratamiento del agua de alimentación, el cual dependerá de su composición [AWWA, 1998; Schäfer *et al.*, 2005]. Para el caso del agua de *Cerro Colorado* se recomienda que el pretratamiento incluya un ablandamiento con cal dada la dureza del agua del manantial y una prefiltración con filtros de cartucho con tamaño de poro $< 5\ \mu\text{m}$ dado la posible presencia de material coloidal a la entrada del SMNF [Jiménez, 2011].