



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“DISEÑO Y OPERACIÓN DE UN FOTOREACTOR EN
CONTINUO PARA LA DEGRADACIÓN
FOTOCATALÍTICA DE CONTAMINANTES DE INTERÉS
EMERGENTE EN AGUA”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

JOSÉ MAURICIO MAQUEDA CARREÑO

TUTOR DE TESIS

DR. JUAN CARLOS DURÁN ALVAREZ



MÉXICO, CDMX, CIUDAD UNIVERSITARIA, 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE:

Profesor: Luis Cedeño Caero

VOCAL:

Profesora: Aida Gutiérrez Alejandre

SECRETARIO:

Profesor: Juan Carlos Durán Álvarez

1er. SUPLENTE:

Profesora: Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

2° SUPLENTE:

Profesor: Rodolfo Zanella Specia

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA (ICAT),
LABORATORIO UNIVERSITARIO DE NANOTECNOLOGÍA AMBIENTAL (LUNA),
CIUDAD UNIVERSITARIA

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Juan Carlos Durán Álvarez

SUSTENTANTE:

José Mauricio Maqueda Carreño

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México por abrirme las puertas de esta gran institución pública y darme la oportunidad desarrollar mis capacidades.

A la Facultad de Química por brindarme la carrera de Ingeniero Químico, ayudar a mi formación académica, por el aprendizaje y experiencias adquiridas a lo largo de estos años, incluyendo a mis profesores, compañeros y amigos.

A la Secretaría de Ciencia, Tecnología e Innovación de la Ciudad de México por el apoyo económico brindado a través del proyecto SECITI/047/2016.

Al Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología por permitirme desarrollar el presente trabajo, así como todas las personas que laboran en dicha institución por hacerme sentir cómodo en mi estancia de trabajo.

Al Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental por permitirme usar sus instalaciones y equipos y, de esta manera, desarrollar la parte experimental del presente trabajo.

Al Dr. Juan Carlos Durán por creer en mí y darme la oportunidad de realizar este proyecto, así como su paciencia, tiempo, comprensión y apoyo en cada proceso de este trabajo.

A los sinodales, el Dr. Luis Cedeño, la Dra. Aida Gutiérrez, la Dra. Tatiana Klimova y el Dr. Rodolfo Zanella por su tiempo y las observaciones realizadas al presente trabajo.

Al Centro de Ciencias Atmosféricas por permitirme realizar mi estancia académica y utilizar sus equipos, así como a los doctores Iván Yassmany Hernández y Aron Jazcilevich por permitirme trabajar junto a ellos en su proyecto y hacer un gran equipo de trabajo.

Al Ing. Omar Tenorio por llevar a cabo la construcción del foto-reactor de este trabajo.

ÍNDICE

índice de figuras	6
índice de tablas	8
índice de ecuaciones.....	9
Resumen.....	10
Capítulo 1. Antecedentes	11
1.1. Contaminantes emergentes	11
1.1.1. Fármacos	12
1.1.2. Fuentes de contaminación	12
1.1.3. Niveles detectados y máximos permisibles	13
1.1.4. Efectos en el ambiente	14
1.1.5. Técnicas para determinación de contaminantes emergentes en el ambiente	17
1.1.6. Presencia ambiental alrededor del mundo	17
1.1.7. Contaminantes emergentes de estudio para este trabajo	19
1.2. Procesos avanzados de oxidación (PAOs)	21
1.2.1. Ejemplos y características de los PAOs	22
1.2.2. Procesos de fotólisis.....	24
1.2.3. Semiconductores.....	25
1.2.4. Fotocatálisis heterogénea	26
1.3. Reactor químico	31
1.3.1. Balance de materia	32
1.3.2. Tipos de reactores.....	33
1.3.3. Conversión	38
1.3.4. Diseño de un reactor fotocatalítico	38
1.3.4.1. Geometría y diámetro de los tubos.....	39
1.3.4.2. Materiales de construcción del foto-reactor.....	42
1.3.4.2.1. Tubería	42
1.3.4.2.2. Superficie reflejante.....	44
1.3.4.3. Condiciones de operación	45
1.3.4.3.1. Fotocatalizador	45
1.3.4.3.2. Carga de fotocatalizador	46
1.3.4.3.3. Radiación	46

1.3.4.3.4. Flujo volumétrico	46
1.3.4.3.5. Tiempo de residencia	48
1.3.4.4. Cinética química.....	49
Hipótesis.....	51
Objetivo general	51
Objetivos particulares.....	51
Capítulo 2. Metodología	52
2.1. Selección de materiales y construcción del reactor.....	52
2.1.1. Selección de materiales	52
2.1.2. Construcción del reactor.....	52
2.1.3. Preparación del foto-reactor	54
2.2. Operación del foto-reactor.....	55
2.2.1. Pruebas hidrodinámicas	55
2.2.2. Pruebas de remoción de agentes contaminantes en agua	56
2.2.2.1. Fotólisis	58
2.2.2.2. Adsorción y fotocatalisis.....	58
2.2.3. Optimización de condiciones de operación del foto-reactor	59
2.2.4. Operación del reactor.....	60
2.3. Análisis de las muestras por HPLC-MS/QqQ	61
2.3.1. Identificación de compuestos y optimización de los parámetros	61
2.3.2. Curva de calibración.....	62
Capítulo 3. Resultados	63
3.1. Construcción del foto-reactor tubular	63
3.1.1. Diseño y materiales de construcción.....	63
3.2. Pruebas hidrodinámicas	66
3.2.1. Determinación del flujo volumétrico de operación	66
3.2.2. Tiempo de residencia	67
3.2.3. Volumen del reactor	68
3.2.4. Régimen de flujo	69
3.3 Degradación fotolítica y fotocatalítica de antibióticos en el sistema de reacción construido.....	70
3.3.1. Ciprofloxacino.....	72
3.3.1.1. Remoción de ciprofloxacino empleando tres materiales fotocatalíticos....	72

3.3.1.2. Efecto del flujo volumétrico en la degradación fotocatalítica de ciprofloxacino	77
3.3.1.3. Efecto de la carga de fotocatalizador en la remoción de ciprofloxacino ...	78
3.3.1.4. Tiempo de residencia requerido para alcanzar la máxima remoción de ciprofloxacino	79
3.3.1.5. Definición del orden de reacción para la degradación fotocatalítica de ciprofloxacino	81
3.3.1.6. Volumen del reactor requerido para la máxima degradación de ciprofloxacino	82
3.3.1.7. Degradación fotocatalítica de ciprofloxacino empleando agua potable	83
3.3.1.8 Eficiencia de degradación fotocatalítica de ciprofloxacino con un reactor por lotes.....	86
3.3.2. Sulfametoxazol.....	88
3.3.2.1. Efecto del tipo de irradiación en la degradación de sulfametoxazol empleando diferentes materiales fotocatalíticos.....	89
3.3.2.2. Efecto del flujo en la degradación fotocatalítica de sulfametoxazol.....	93
3.3.2.3. Efecto de la carga de fotocatalizador sobre la tasa de remoción de sulfametoxazol	94
3.3.2.4. Determinación del tiempo de residencia para lograr la máxima degradación de fotocatalítica de sulfametoxazol	95
3.3.2.5. Determinación de la cinética de remoción de sulfametoxazol en el foto-reactor en continuo.....	96
3.3.2.6. Volumen del foto-reactor para obtener la máxima remoción de sulfametoxazol	97
3.3.2.7. Degradación de sulfametoxazol en el foto-reactor empleando agua potable	98
3.3.2.8. Comparación en la eficiencia de remoción de sulfametoxazol con el reactor por lotes y el foto-reactor en continuo propuesto	99
Capítulo 4. Conclusiones y recomendaciones.....	101
Referencias	102
ANEXO 1.....	110
ANEXO 2.....	112
ANEXO 3.....	115
ANEXO 4.....	117
ANEXO 5.....	118
ANEXO 6.....	119

Índice de figuras

Figura 1.1. Fuentes de contaminantes emergentes	13
Figura 1.2. Algunos efectos adversos de los fármacos en el ambiente.....	16
Figura 1.3. Incidencia global de fármacos en matrices acuosas	19
Figura 1.4. Bandas de energía de los materiales	25
Figura 1.5. Reacciones de oxidación-reducción en la superficie de un fotocatalizador tras su foto-excitación	27
Figura 1.6. Esquema del proceso de fotocatálisis heterogénea	28
Figura 1.7. Diferentes modificaciones de los semiconductores.....	30
Figura 1.8. Aplicaciones de los procesos de fotocatálisis heterogénea	31
Figura 1.9. Balance de masas en el volumen del sistema	32
Figura 1.10. Reactor por lotes	35
Figura 1.11. Reactor continuo de tanque agitado.....	36
Figura 1.12 Reactor Tubular.....	37
Figura 1.13. Propuesta de foto-reactor anular, con diferentes configuraciones de la fuente lumínica	40
Figura 1.14. Eficiencia fotónica en relación a la carga de fotocatalizador	41
Figura 1.15. Absorbancia de luz para diferentes materiales acrílicos en un intervalo de longitudes de onda de 200 a 400 nm	44
Figura 1.16. Reflectancia de luz para diferentes materiales.....	44
Figura 1.17. Perfiles de velocidad en diferentes regímenes.....	48
Figura 2.1. Piezas del foto-reactor y ensamble final de la cámara de reacción	53
Figura 2.2. Sistema de foto-reactor en continuo, armado y colocado en el laboratorio	55
Figura 2.3. Foto-reactor durante el proceso de fotólisis con luz visible (a) y luz negra (b).....	58
Figura 2.4. Sistema de reacción en continuo durante las pruebas de adsorción (a) y fotocatálisis con luz negra (b) y luz visible (c)	59
Figura 2.5. Reactor por lotes empleado en los ensayos de fotólisis (a) y fotocatálisis (b).....	61
Figura 3.1. Diseño y construcción del foto-reactor	63
Figura 3.2. Función de la comparación entre el flujo programado vs calculado	67
Figura 3.3. Función del tiempo de residencia al variar el flujo programado	68
Figura 3.4. Remoción de 30 ppm de ciprofloxacino por fotólisis y empleando 0.5 g de TiO ₂ como fotocatalizador a T _{amb}	73

Figura 3.5. Remoción de 30 ppm de ciprofloxacino por fotólisis y empleando 0.5 g de 1.15 % $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ como fotocatalizador a T_{amb}	74
Figura 3.6. Remoción de 30 ppm de ciprofloxacino por fotólisis y empleando 0.5 g de BiOI como fotocatalizador a T_{amb}	75
Figura 3.7. Efecto del flujo suministrado al foto-reactor en la degradación de ciprofloxacino	77
Figura 3.8. Efecto de la carga de fotocatalizador en la remoción de ciprofloxacino	79
Figura 3.9. Tiempo de máxima remoción de ciprofloxacino alcanzado para dos cargas de TiO_2	80
Figura 3.10. Función de la cinética de remoción fotocatalítica de ciprofloxacino, probando correlación para orden cero (a), orden uno (b) y orden dos (c).....	81
Figura 3.11. Actividad fotocatalítica del material TiO_2 para la degradación de ciprofloxacino en agua potable.....	85
Figura 3.12. Cinética de remoción de ciprofloxacino en el reactor por lotes y comparación con el sistema de reacción en continuo propuesto	87
Figura 3.13. Tasas de remoción de 30 ppm de sulfametoxazol obtenidas en el proceso de fotólisis y en la adsorción y fotocatalisis empleando 0.5 g del material TiO_2 a T_{amb}	90
Figura 3.14. Tasas de remoción de 30 ppm de sulfametoxazol obtenidas en el proceso de fotólisis y en la adsorción y fotocatalisis empleando 0.5 g del material 1.15% $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ a T_{amb}	91
Figura 3.15. Tasas de remoción de 30 ppm de sulfametoxazol obtenidas en el proceso de fotólisis y en la adsorción y fotocatalisis empleando 0.5 g del material BiOI a T_{amb}	92
Figura 3.16. Efecto de flujos suministrado al foto-reactor en la degradación de sulfametoxazol	94
Figura 3.17. Efecto de la carga de fotocatalizador en la remoción de sulfametoxazol	95
Figura 3.18. Tiempo de residencia para sulfametoxazol	96
Figura 3.19. Cinética de remoción fotocatalítica de sulfametoxazol, probando correlación para orden 0 (a), orden uno (b) y orden dos (c).....	97
Figura 3.20. Actividad fotocatalítica del material TiO_2 para la degradación de sulfametoxazol con agua potable	98
Figura 3.21. Comparación de la cinética de remoción de sulfametoxazol en un reactor en lote con lo observado en el sistema de foto-reacción propuesto.....	99

Índice de tablas

Tabla 1.1. Propiedades físicas y químicas de ciprofloxacino y sulfametoxazol.....	21
Tabla 1.2. Potenciales redox de algunas especies oxidantes	22
Tabla 1.3. Clasificación de los PAOs	22
Tabla 1.4. Particularidades de los reactores por lotes.....	35
Tabla 1.5. Particularidades del reactor continuo de tanque agitado.....	36
Tabla 1.6 Particularidades del reactor tubular	37
Tabla 1.7. Ecuaciones de diseño en función de la conversión	38
Tabla 1.8. Características de los materiales empleados en la tubería del foto-reactor tubular	43
Tabla 1.9. Intervalos de tiempo de residencia para reactores industriales	48
Tabla 1.10. Cinéticas de reacción	50
Tabla 3.1 Costos de construcción del foto-reactor	65
Tabla 3.2 Costos aproximados para la síntesis de los fotocatalizadores seleccionados para este trabajo.....	65
Tabla 3.3. Mediciones de flujo programado contra el flujo calculado	66
Tabla 3.4. Tiempos de residencia obtenidos en mediciones independientes.....	67
Tabla 3.5. Cálculo del volumen del foto-reactor empleando el método 1	68
Tabla 3.6. Cálculo del volumen del foto-reactor empleando el método 2.....	69
Tabla 3.7. Cálculo del volumen del foto-reactor empleando el método 3.....	69
Tabla 3.8. Régimen de flujo volumétrico para diferentes valores de flujo programado	70
Tabla 3.9. Resumen de tasas de remoción alcanzadas para ciprofloxacino en ensayos de fotólisis, adsorción y fotocatalisis	76
Tabla 3.10. Volumen del reactor requerido para la completa remoción de ciprofloxacino en un solo ciclo de reacción	82
Tabla 3.11. Características químicas del agua potable empleada en los ensayos fotocatalíticos	84
Tabla 3.12. Comparación de la eficiencia de remoción de ciprofloxacino en función del tiempo de reacción y del volumen de reactor, comparación de sistemas intermitente y en continuo	88
Tabla 3.13. Resumen de las tasas de remoción de sulfametoxazol alcanzadas a través de los procesos ocurriendo en el foto-reactor.....	93
Tabla 3.14. Volumen del reactor requerido para la completa remoción de sulfametoxazol	97

Tabla 3.15. Comparación en las eficiencias de degradación de sulfametoxazol en un reactor intermitente contra lo obtenido en el sistema de foto-reacción propuesto en este trabajo.....	100
---	-----

Índice de ecuaciones

Ecuación 1.1. Ecuación de Planck	24
Ecuación 1.2. Balance de masa en un sistema de reacción química.....	33
Ecuación 1.3. Balance de masa de un reactor por lotes	35
Ecuación 1.4. Balance de masa de un reactor continuo de tanque agitado	36
Ecuación 1.5. Balance de masa de un reactor tubular	37
Ecuación 1.6. Ecuación general de conversión química	38
Ecuación 1.7. Ecuación de Reynolds	47
Ecuación 1.8. Tiempo de residencia en un reactor tubular	48
Ecuación 1.9. Ecuación modelo de la velocidad de una reacción química	49
Ecuación 1.10. Ecuación cinética de orden cero.....	50
Ecuación 1.11. Ecuación cinética de primer orden.....	50
Ecuación 1.12 Ecuación cinética de segundo orden	50

Resumen

La presencia en el agua de los contaminantes orgánicos de interés emergente comenzó a llamar la atención de los organismos encargados de la calidad del agua desde la década de 1990. Ello se debe a que estos compuestos pueden causar efectos sutiles, pero relevantes, a largo plazo en organismos acuáticos y terrestres. Debido a que la principal ruta de entrada de estas sustancias al ambiente es el agua residual, y a que los sistemas convencionales de tratamiento de agua residual son incapaces de removerlos, resultando en su dispersión por el ambiente, se ha suscitado un fuerte interés por la remoción de estos agentes a través de sistemas avanzados de tratamiento de agua, tanto residual como para consumo humano. La fotocatalisis heterogénea puede ser una alternativa para la remoción de contaminantes emergentes, debido a que propicia la completa oxidación de moléculas orgánicas en el agua. En este proceso, se emplean fotocatalizadores, como el TiO_2 , y otros óxidos metálicos, así como heteroestructuras de semiconductores. El objetivo de este trabajo fue diseñar y operar un foto-reactor en continuo para lograr la remoción de contaminantes emergentes, logrando una primera aproximación de escalamiento de las pruebas fotocatalíticas, para llevarlas de un arreglo en lote, a uno tubular en continuo. Como paso inicial, se realizó la selección del tamaño del diámetro, la longitud y material de los tubos. Posteriormente, se determinó el fotocatalizador y el tipo de luz que dieran la mayor tasa de remoción, así como la optimización de algunas condiciones de reacción, como el flujo volumétrico y la carga de fotocatalizador, para finalmente, trabajar con agua potable. La actividad fotocatalítica de los materiales probados dependió del tipo de contaminante, y el material que presentó mejores resultados fue el TiO_2 bajo irradiación con luz negra (315-400nm), con flujos alejados al régimen laminar y con cargas de fotocatalizador de 0.5 g/L. En el caso del agua potable, se observó el efecto adverso que tienen los iones inorgánicos y la materia orgánica sobre la actividad fotocatalítica. Aunque se presentaron mayores tasas de degradación con el reactor por lotes que con el reactor tubular, la construcción de este tipo de reactor fue parte esencial para acercarse a un escalamiento bajo condiciones reales, que ayuden a solucionar los problemas de calidad del agua.

Capítulo 1. Antecedentes

1.1. Contaminantes emergentes

En la actualidad, uno de los mayores problemas ambientales es la contaminación del agua, un recurso natural escaso, indispensable para la vida humana y para el sostenimiento del ambiente. Los cuerpos naturales que almacenan a este recurso han sufrido un alarmante deterioro, como consecuencia del rápido desarrollo humano y la inadecuada disposición de los residuos sólidos y las aguas de desecho. Continuamente, se descubren nuevas sustancias contaminantes que llegan al ambiente, particularmente a las fuentes de agua, lo cual puede resultar en un riesgo para los organismos expuestos, como el ser humano. Estas nuevas sustancias contaminantes son conocidas como «contaminantes de interés emergente», y se han definido como sustancias orgánicas e inorgánicas presentes en productos de uso cotidiano, las cuales son continuamente descargadas al ambiente. Aunque su entrada en el ecosistema pudo haber comenzado a ocurrir desde hace varias décadas, su presencia ambiental se percibe como perniciosa desde inicios de la década del 2000 (Barceló y López de Anda, 2007). El grupo de los contaminantes emergentes se caracteriza por albergar a moléculas de distinto origen y naturaleza química, cuyos efectos tóxicos son poco o nada conocidos en organismos acuáticos y terrestres. No obstante, el principio precautorio obliga a regular su presencia en el ambiente, y por ello a establecer normatividades y sistemas de tratamiento *ad hoc* para su adecuada remoción (Petrovic *et al.*, 2003). Debido a que los contaminantes emergentes pueden ser detectados solamente a través de sofisticados y costosos equipos de medición, y a que continuamente salen al mercado nuevos productos que contienen a sustancias químicas de reciente desarrollo, ha resultado imposible establecer regulaciones que impongan valores máximos permisibles de esta clase de contaminantes en agua, aire, suelo o alimentos. Esto es especialmente cierto en los países en vías de desarrollo, en donde no se cuenta con equipos de análisis avanzada, por lo que difícilmente se puede censar la concentración base de contaminantes emergentes en los diferentes compartimentos ambientales y en los alimentos.

1.1.1. Fármacos

La lista de contaminantes emergentes incluye a una amplia variedad de productos de uso cotidiano, con aplicaciones tanto industriales como domésticas. En esta lista se encuentran los fármacos, que son uno de los grupos que genera mayor preocupación, pues son principalmente moléculas sintéticas, creadas para producir una actividad biológica específica en organismos objetivo. Estos agentes son de uso generalizado tanto en zonas urbanas como rurales, en medicina humana y veterinaria. Entre los fármacos más comúnmente empleados se puede destacar, por un lado, a los analgésicos/antiinflamatorios no esteroideos (los cuales son de venta libre) como el ibuprofeno, el naproxeno y el diclofenaco, y por el otro lado, a los antibióticos, como las fluoroquinolonas, las vancomicinas o las sulfonamidas (Hernando *et al.*, 2006). Los fármacos llegan al ambiente a través de dos rutas principales: a) el agua residual que contiene a las excretas de personas y animales medicados, y con ellas, trazas de las sustancias farmacéuticamente activas y, b) la inapropiada disposición de los fármacos caducos o los derrames accidentales (Aguayo *et al.*, 2012).

Debido a que los fármacos deben ser fácilmente asimilados a través de mecanismos pasivos de transporte en las células de los organismos objetivo, las propiedades físicas y químicas de estas moléculas deben incluir una alta solubilidad en agua y la facilidad de establecer interacciones de tipo electrostático (o incluso enlaces químicos) con ciertas biomoléculas en el cuerpo. Estas propiedades (las cuales varían en un amplio intervalo de valores, en función del grupo terapéutico) resultan en la alta movilidad de los fármacos en el ambiente, así como su introducción en organismos no objetivo, causando daños impredecibles a los organismos afectados, así como su potencial bioacumulación en la cadena trófica¹ (Jiménez, 2011).

1.1.2. Fuentes de contaminación

Las principales rutas de entrada de las sustancias farmacéuticamente activas al ambiente son las aguas residuales domésticas, con énfasis en las producidas en

¹ Fenómeno natural el cual los seres vivos se conectan entre sí implicando que unos se alimenten de otros para subsistir

hospitales y centros de salud (Figura 1.1). Además, se puede mencionar a las corrientes de aguas de desecho provenientes de las industrias farmacéuticas (Kümmerer, 2009).



Figura 1.1. Fuentes de contaminantes emergentes

Los sistemas convencionales de tratamiento de aguas residuales, incluyendo los procesos de lodos activados, no consiguen eliminar en su totalidad a los fármacos en los efluentes producidos. De este modo, tanto las sustancias farmacéuticamente activas, como los metabolitos generados en el cuerpo humano y por los mecanismos de biodegradación propios de los sistemas de tratamiento, son capaces de alcanzar a los cuerpos naturales de agua (ríos, lagos y acuíferos) y al suelo a través de las descargas de aguas residuales tratadas (Larsson *et al.*, 2007).

1.1.3. Niveles detectados y máximos permisibles

En la actual década, algunas fuentes (Barceló y López de Anda, 2007; Jiménez, 2011) han generado información en relación a las concentraciones de residuos farmacéuticos en el ambiente. Matrices como las aguas residuales, superficiales y mantos freáticos² son las más comúnmente estudiadas, aunque también se ha

² Nivel por el que discurre el agua en el subsuelo

prestado atención a los suelos, los sedimentos y la biota (Villagrasa *et al.*, 2006). De acuerdo a Barceló y López de Anda (2007), en los últimos años se han enfocado en rastrear las concentraciones a niveles de trazas de sustancias farmacéuticamente activas en agua potable (Barceló y López de Anda, 2007). La mayor parte de estos estudios sitúan a las concentraciones de contaminantes emergentes en un intervalo de ng/L a µg/L (Carter *et al.*, 2014).

Aun con toda esta información disponible, no se han logrado establecer normatividades que fijen niveles máximos permisibles de fármacos en cuerpos naturales de agua o en agua potable. Ello puede deberse a: a) la amplísima variedad de fármacos que han sido encontrados en el agua, b) la dificultad que implica su remoción tanto de los reservorios naturales de agua como en el agua potable, c) la ambigüedad que pende sobre la evidencia de los efectos que las trazas de fármacos en el agua pueden causar en los organismos expuestos, como los peces, los anfibios o los seres humanos y, d) la falta de alternativas al uso de fármacos para recuperar la salud, o para mejorar la calidad de vida de las personas que sufren enfermedades crónicas. De cara a ello, se siguen monitoreando los residuos de medicamentos en varios compartimientos ambientales, para comenzar a discernir el alcance de este tipo de contaminación. Se ha encontrado efectos potenciales, agudos y tóxicos, que los fármacos pueden tener sobre los organismos expuestos, con el fin de determinar de una manera más realista el riesgo ambiental que la presencia de estos contaminantes supone (Weber *et al.*, 2014).

1.1.4. Efectos en el ambiente

Los fármacos están diseñados para causar efectos biológicos en organismos específicos. No obstante, al ser liberados al ambiente acuático y terrestre como una combinación a niveles de traza, acompañados de una elevada carga de materia orgánica, la actividad biológica puede tener efectos impredecibles en la flora y fauna expuestas, y consecuentemente, afectar a la salud de los ecosistemas (Weber *et al.*, 2014).

Algunos de los efectos adversos demostrados desde la década pasada se resumen a continuación:

- i) Entre 2000 y 2003, se observó un incremento en la tasa de mortalidad de una especie de buitres en Pakistán, situándola en la lista de especies en peligro de extinción. Dicha especie fue expuesta al diclofenaco, al alimentarse de cadáveres de ganado previamente medicado con dicho compuesto. Dado que el hígado de los buitres es incapaz de metabolizar al analgésico, se ocasiona un fallo sistémico agudo y con ello la muerte de las aves (INFAC, 2016).
- ii) Una amenaza alarmante es el aumento de microorganismos patógenos resistentes a los agentes antimicrobianos. La generación de esta clase de organismos resistentes ocurre tanto en hospitales como en el ambiente. En el segundo caso, la presencia de mezclas de antibióticos en dosis sub-terapéuticas en el entorno donde se encuentran los patógenos resulta en la expresión de genes de resistencia, los cuales pueden ser transferidos a las siguientes generaciones de microorganismos, generando cepas resistentes en el agua y el suelo que ha estado en contacto con agua residual (Allen *et al.*, 2010).
- iii) Algunos fármacos están diseñados para ejercer una función endocrina, al estar en contacto con organismos expuestos, ocurre el fenómeno de disrupción endocrina. En este proceso, los organismos expresan reacciones hormonales suprimidas, lo cual puede resultar en la feminización de algunos individuos, la baja producción y calidad de esperma. Algunos de los fármacos que causan estos efectos son los anticonceptivos, los tratamientos contra el cáncer, los medicamentos para mejorar la función tiroidea y los fármacos usados en tratamientos psiquiátricos (Kidd *et al.*, 2007).
- iv) Varios trabajos académicos y gubernamentales en países desarrollados apuntan a la presencia de sustancias farmacéuticamente activas en agua potable (Pomati *et al.*, 2006; Kormos *et al.*, 2011; Postigo *et al.*, 2018). Aun cuando los valores de concentración son varias veces menores a lo

encontrado en el agua residual, y de varios órdenes de magnitud por debajo de las dosis terapéuticas mínimas, la continua ingesta de mezclas de fármacos en tan bajas concentraciones puede tener efectos en la salud de los consumidores. Por ejemplo, Pomati *et al.* (2006), encontraron efectos en el desarrollo de células embrionarias humanas al estar expuestas a dosis de trazas de mezclas de analgésicos no esteroideos. Por otra parte, los estudios de Kormos *et al.* (2011) y Postigo *et al.* (2018) relacionan la presencia en el agua potable de trazas de sustancias peryodadas, usadas como medios de contraste de rayos X, con la aparición de trihalometanos³, los cuales están relacionados con el desarrollo de cáncer de vejiga. Los efectos adversos que los fármacos pueden causar a los consumidores de agua potable se perciben como poco o nada apreciables, ya que son, en su mayoría, crónicos. No obstante, el principio precautorio obliga a contar con programas de monitoreo de fármacos en agua potable, así como con estudios confiables que evidencien los potenciales efectos de toxicidad crónica, o la ausencia de ellos (OMS, 2012).

v) Otros efectos adversos se muestran en la Figura 1.2.



Figura 1.2. Algunos efectos adversos de los fármacos en el ambiente (OMS y PNUMA, 2013)

³ Compuestos orgánicos que se generan durante el proceso de desinfección del agua por la reacción de la materia orgánica, en la que los átomos de hidrógeno presentes son reemplazados por tres átomos de halógenos. Algunos compuestos trihalometanos han sido relacionados con la aparición de cáncer y otros efectos tóxicos en los consumidores del agua tratada.

1.1.5. Técnicas para determinación de contaminantes emergentes en el ambiente

El primer paso para lograr un análisis sobre las concentraciones ambientales de contaminantes emergentes es el desarrollo de métodos analíticos que sean lo suficientemente específicos para sobre ponerse al efecto generado por las complejas muestras analizadas, proveyendo resultados precisos y exactos. El desarrollo de estos métodos precisa de una etapa de extracción de los analitos, seguida de la purificación del extracto, para eliminar en la medida de lo posible el efecto de una mezcla compleja y, finalmente, un método de separación y detección que cuente con alta sensibilidad, especificidad y que arroje resultados confiables. El desarrollo de estas técnicas analíticas ayuda a realizar estudios ambientales que lleven a entender la biodisponibilidad, la posible degradación y la toxicidad que las sustancias tienen en el ambiente. Finalmente, se deben identificar las áreas prioritarias, en donde se muestren las mayores afectaciones por contaminantes emergentes, y así desarrollar planes de acción que lleven al mejoramiento de la calidad del entorno (Barceló y López de Anda, 2007).

Para la determinación de contaminantes emergentes en muestras ambientales se han utilizado principalmente técnicas de cromatografía para la separación de las complejas mezclas de analitos encontradas en las muestras de agua, suelo o biota. Así mismo, para la identificación y cuantificación de los contaminantes en estas muestras se han empleado diversos tipos de espectrometría de masas. En el caso de la separación cromatográfica, las propiedades físicas y químicas de los contaminantes analizados (los analitos) definen el tipo de cromatografía más apropiada. Por un lado, para compuestos volátiles con baja polaridad, se prioriza el uso de cromatografía de gases. Por el otro lado, cuando se analizan compuestos de mediana a alta polaridad y no volátiles, se emplea con mejores resultados, a la cromatografía de líquidos como método de separación.

1.1.6. Presencia ambiental alrededor del mundo

El primer reporte de la presencia de fármacos en aguas residuales tratadas y de sus efectos adversos sobre la fauna y la flora fue realizado en 1976 en Kansas, Estados

Unidos (Jiménez, 2011). Este estudio permitió a la Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA, por sus siglas en inglés) de los Estados Unidos y a la Unión Europea (EU) crear una nueva rama de la química ambiental, orientada hacia la evaluación de la presencia de sustancias farmacéuticamente activas en el ambiente, los impactos que dicha presencia tiene sobre los organismos expuestos, y al desarrollo de estrategias de tratamiento que permita la remoción de estos compuestos y sus metabolitos en el ambiente. No obstante, fue hasta la década de 1990 que se logró llegar al desarrollo de métodos analíticos tan sensibles para cuantificar las concentraciones de los fármacos en matrices ambientales hasta niveles tan bajos como las partes por billón ($\mu\text{g/L}$) o las partes por trillón (ng/L), lo cual despertó un gran interés científico y social (Kümmerer, 2009).

En la actualidad, residuos de sustancias farmacéuticamente activas han sido detectados, en niveles de trazas, alrededor de 71 países, como se muestra en la Figura 1.3 (Weber *et al.*, 2014). Las matrices más afectadas son las aguas superficiales, las cuales están expuestas a la llegada de los fármacos a través de la descarga directa de efluentes de plantas de tratamiento de agua residual, así como a través de escorrentía⁴ (Barreto, 2017). Así mismo, el suelo, se encuentra constantemente expuesto a la llegada de fármacos, ya sea: a) a través del riego con aguas residuales crudas o tratadas, b) el uso de biosólidos⁵ como abono, c) el transporte por erosión o, d) el depósito aéreo (Weber *et al.*, 2014). Los compartimentos ambientales menos afectados son las aguas subterráneas y las plantas, al contar con barreras protectoras que impiden el paso de estas sustancias contaminantes a través del sub-suelo y las raíces, respectivamente (Hughes *et al.*, 2012).

⁴ Agua de lluvia que circula sobre la superficie de un terreno

⁵ Se trata de lodos producidos en el tratamiento secundario de aguas residuales y que es estabilizado mediante desinfección para su uso como abono sólido en suelos agrícolas.

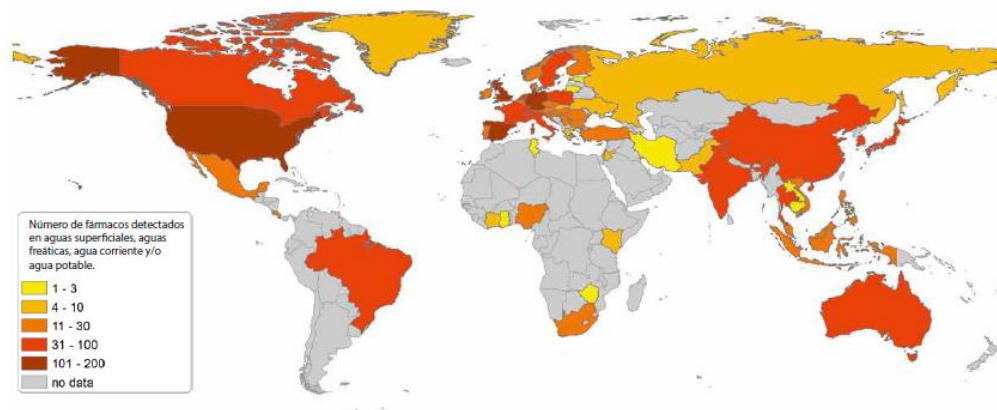


Figura 1.3. Incidencia global de fármacos en matrices acuosas (Weber *et al.*, 2014)

1.1.7. Contaminantes emergentes de estudio para este trabajo

Los antibióticos son consumidos en mayor medida en países europeos. Por ejemplo, Grecia es el país que registra un mayor consumo de estas sustancias, con 35.1 DDD (Dosis Diaria Definida⁶) por cada 1000 habitantes por día; en contraste, los Países Bajos ostentan el menor consumo, con 11.4 DDD por cada 1000 habitantes por día. En 2007, se encontró que en Latinoamérica los países de mayor consumo fueron Argentina, con 16.6 DDD por cada 1000 habitantes por día, seguido por Venezuela (15.9), Perú (13.5), México (13.3) y Chile (12.5). Por el contrario, los países con menor consumo fueron Brasil (7.0), Colombia (8.1) y Uruguay (8.9) (Barrero *et al.*, 2017).

El antibiótico ciprofloxacino pertenece al grupo de las fluoroquinolonas, las cuales son de los antibióticos más utilizados en el mundo (junto con las penicilinas y cefalosporinas) (Aguayo *et al.*, 2012). El efecto que este antibiótico muestra es bacteriostático, y está basado en la inhibición tanto de la topoisomerasa de tipo II (ADN-grasa) como la topoisomerasa de tipo IV, necesarias para la replicación, la transcripción, la reparación y la recombinación del ADN bacteriano (Villaseñor *et al.*, 2016). En un estudio realizado por Hamjindal y colaboradores (2015) encontraron concentraciones de ciprofloxacino de 9.6 µg/L en efluentes hospitalarios en

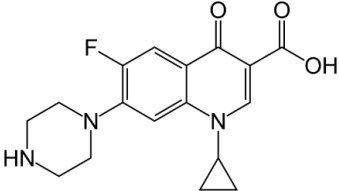
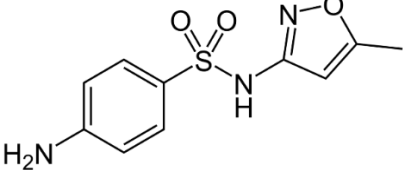
⁶ Unidad de medida que corresponde a la dosis de mantenimiento en la principal indicación para una vía de administración determinada en adultos.

Bangkok, mientras que Kaplan y colaboradores (2013) encontraron este compuesto como el más abundante detectado en biosólidos usados en agricultura.

El antibiótico sulfametoxazol pertenece al grupo de las sulfonamidas, y actúa al inhibir las enzimas secuenciales que intervienen en la síntesis del ácido fólico bacteriano. El sulfametoxazol es estructuralmente parecido al ácido *p*-aminobutírico (PABA), inhibiendo de forma competitiva la formación del ácido fólico a partir del PABA. Su presencia en el ambiente acuático es tanto, o más extendida que la de ciprofloxacino. Por ejemplo, en el sistema de agua potable de Lisboa se cuantificaron muestras de agua recolectada desde el sistema de suministro EPAL (Empresa Portuguesa das Aguas Livres S.A.) encontrándose concentraciones de este compuesto a niveles de ng/L en prácticamente todas las muestras analizadas (Gaffney *et al*, 2014).

La distribución de antibióticos en los sistemas de tratamiento de agua residual, y por ello la vía de acceso al ambiente, depende de las propiedades físicas y químicas de las moléculas. Por ejemplo, los macrólidos, moléculas no polares, se han detectado con mayor frecuencia en los lodos secundarios, debido a su elevada tasa de adsorción, encontrando concentraciones en intervalos de 32 a 195 µg/kg, mientras que las fluoroquinolonas y las sulfonamidas se detectaron en intervalos de concentración de 40 a 886 µg/kg y de 0 a 31 µg/kg, respectivamente (Göbel *et al.*, 2005; Muñoz *et al.*, 2009). Estos mismos compuestos han sido detectados en suelos agrícolas, en niveles máximos de 500 µg/kg, mostrando altas tasas de acumulación en la materia orgánica de la matriz sólida (Aguayo *et al.*, 2012). La Tabla 1.1 muestra las propiedades físicas y químicas más relevantes para el destino ambiental (y la degradación) de los compuestos ciprofloxacino y sulfametoxazol.

Tabla 1.1. Propiedades físicas y químicas de ciprofloxacino y sulfametoxazol

Compuesto/ Propiedad	Ciprofloxacino	Sulfametoxazol
Fórmula química	C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃ •HCl	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S
Peso molecular (g/mol)	331.35	253.28
Fórmula estructural		
Solubilidad en agua	30000 mg/L a 20°C	610 mg/L a 37°C
Punto de fusión (°C)	255-257	167
pK _a	pK _a = 6.09; pK _a = 8.74	pK _{a1} = 1.6; pK _{a2} = 5.7
Tamaño de la molécula (Å)	13.5 x 3 x 7.4	

1.2. Procesos avanzados de oxidación (PAOs)

Los procesos avanzados de oxidación son aquellos que están basados en la generación de especies con alto poder oxidante, tales como el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), el ozono (O_3) o el radical superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$). (Legrini *et al.*, 1993). En la actualidad, estos procesos se usan en el tratamiento del agua debido a la obtención de resultados prometedores para la remoción de contaminantes orgánicos, inorgánicos y microbiológicos (Martínez, 2017). El radical hidroxilo es uno de los más potentes agentes oxidantes, con un potencial redox de 2.8 V (Tabla 1.2). Esta especie tiene un tiempo de vida media inferior a los 70 ns en agua, por lo que reacciona casi al mismo tiempo de su generación (Martínez y López, 2001).

Tabla 1.2. Potenciales redox de algunas especies oxidantes (Martínez y López, 2001)

Especie	Potencial redox (eV)
Flúor	3.06
Radical hidroxilo	2.8
Ozono	2.08
Peróxido de hidrógeno	1.78
Permanganato de potasio	1.7
Ácido hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Dióxido de cloro	1.27
Oxígeno	1.23

1.2.1. Ejemplos y características de los PAOs

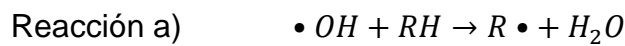
Existe una gran variedad de métodos englobados en la categoría de los procesos avanzados de oxidación. Estos procesos se pueden clasificar como fotoquímicos y no fotoquímicos, tal y como se señala en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3. Clasificación de los PAOs (Carbajo *et al.*, 2013)

No fotoquímicos	Fotoquímicos
Ozonación en medio alcalino (O_3/OH^-)	Fotólisis con radiación ultravioleta UV
Ozonación con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2)	Peróxido de hidrógeno con radiación ultravioleta (H_2O_2/UV)
Ozonación catalítica ($O_3/catalizador$)	Ozonación asistida con radiación ultravioleta (O_3/UV)
Oxidación electroquímica/ electrocatalítica	Peróxido de hidrógeno, ozono y radiación ultravioleta ($H_2O_2/O_3/UV$)
Catálisis asistida con ultrasonido	Foto-Fenton (Fe^{3+}) Fotocatálisis heterogénea

A diferencia de los métodos no fotoquímicos para la degradación de contaminantes disueltos en agua, los procesos fotoquímicos se basan en proporcionar energía al sistema para alcanzar estados excitados de componentes disueltos o no disueltos en el agua y, a través de la transferencia de energía, lograr la degradación de las especies contaminantes en el medio. La energía radiante es absorbida por las moléculas en forma de unidades cuánticas denominadas fotones, los cuales han de contener la energía necesaria para excitar electrones específicos y con ello formar

especies excitadas (conocidas también como radicales libres), dando lugar a una serie de reacciones en cadena. La notable efectividad de los PAOs se debe a la abstracción de hidrógeno de la molécula original (Reacción a), la cual puede reaccionar con el oxígeno molecular para formar estructuras más reactivas que las iniciales (Reacción b). Ello produce reacciones de oxidación en serie, las cuales pueden llevar incluso a la completa mineralización de las moléculas orgánicas en los alrededores (Reacción c) (Martínez, 2017). En el caso de compuestos orgánicos de cadenas insaturadas y/o anillos aromáticos, ocurre una adición electrofílica (Pignatello *et al.*, 2006).



Algunas de las ventajas que presentan los PAOs sobre otros procesos de tratamiento de agua se enlistan a continuación:

- Notable capacidad para lograr la mineralización (conversión a CO₂ y H₂O) de los contaminantes orgánicos, a diferencia de los procesos biológicos, que no cuentan con la suficiente energía para lograr estas transformaciones.
- Estos procesos pueden aplicarse para la degradación de todo tipo de contaminantes o mezcla de contaminantes, sin importar su toxicidad, la cual puede limitar la acción de procesos biológicos de degradación.
- Estos procesos no generan residuos ni sub-productos que requieran de algún paso de limpieza o regeneración, como ocurre con los sistemas de membrana o filtración.
- Es posible remover contaminantes que se encuentran en niveles de traza, a diferencia de los procesos biológicos de tratamiento, los cuales son poco eficientes para remover contaminantes complejos en bajas concentraciones.

En contraste, las desventajas que se llegan a presentar son principalmente:

- Alto costo y peligrosidad de algunos reactivos para llevar a cabo los PAOs (como los generadores de ozono, el peróxido de hidrógeno, los

precursores de persulfato). Además, varios de estos procesos de oxidación requieren niveles ácidos de pH para lograr un óptimo desempeño.

- Elevado consumo energético para su funcionamiento, pues algunos de estos procesos precisan de generadores de ozono, lámparas de radiación UV, entre otros.

1.2.2. Procesos de fotólisis

El proceso de fotólisis se basa en el rompimiento de los enlaces químicos de moléculas orgánicas tras la absorción de luz a una longitud de onda determinada (Rodríguez *et al.*, 2001). Para que se lleve a cabo dicho proceso, la molécula orgánica debe poseer grupos cromóforos⁷ que, tras absorber la radiación electromagnética, logren disociarse, sustituirse, abstraerse, o lograr acomodos que propicien la estabilización del producto obtenido (Hincapíe y Sepúlveda, 2002).

La eficiencia del proceso de fotólisis depende directamente de la intensidad y longitud de onda de la luz a la cual está sometido un compuesto orgánico. La eficiencia de la fotodegradación decae cuando los compuestos están en una muestra turbia, en la cual se ve limitada la penetración y difusión de la luz a través del medio (Kümmerer 2009). Por ello, los métodos basados en la acción de la luz utilizan radiación ultravioleta para la degradación de los contaminantes recalcitrantes, debido a que dichos compuestos tienen una alta estabilidad molecular. Además, existe mayor energía de sus fotones, como indica la Ecuación de Planck 1.1.

$$E_{\lambda} = \frac{h c}{\lambda}$$

Ecuación 1.1

Donde E_{λ} es la energía de un fotón asociada a la longitud de onda (λ) de la radiación, h es la constante de Planck y c es la velocidad de la luz. Aun cuando el proceso de fotólisis puede ser altamente eficiente, en especial si se emplea luz de alta energía, como la UV, se requiere de una mayor rapidez y efectividad del proceso, para lograr

⁷ Conjunto de átomos de una molécula responsable de su color.

cubrir las necesidades de tratamiento de agua que actualmente enfrenta la humanidad.

1.2.3. Semiconductores

La fotocatalisis heterogénea consiste en reducir la energía de activación de las reacciones fotoquímicas, utilizando un semiconductor como agente catalizador. El semiconductor es una sustancia química que puede ser iónica o sólida cristalina, la cual tiene una brecha energética conocida como brecha de banda prohibida o *band gap* (Oros-Ruiz *et al.*, 2013). Esta brecha energética tiene que ser superada por un electrón para llegar desde la banda de valencia hasta la banda de conducción, ello termina siendo la energía de activación de la reacción fotocatalítica (Martínez, 2017). A diferencia del semiconductor, en los materiales conductores la energía de la banda de valencia es mayor que la de los electrones de la banda de conducción, lo que ocasiona que las bandas estén superpuestas y muchos electrones de valencia se sitúen sobre la banda de conducción. En contraste, los materiales aislantes cuentan con una brecha energética muy grande, evitando que los electrones de la banda valencia puedan acceder a la banda de conducción, lo que ocasiona que ésta se halle vacía (Figura 1.4).

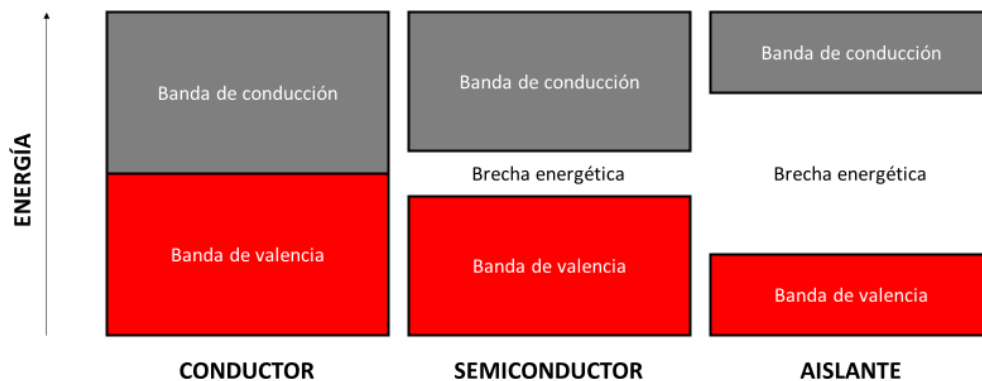


Figura 1.4. Bandas de energía de los materiales conductores, aislantes y semiconductores

De esta manera, los semiconductores que cuentan con un valor de banda prohibida alto tienden a ser activos bajo irradiación de alta energía, como la luz UV. Por el contrario, los materiales que presentan un valor bajo de banda prohibida pueden ser activos bajo irradiación de luz visible (Hernández, 2017).

Para que el material semiconductor pueda considerarse como un buen fotocatalizador debe cumplir con algunas características, por ejemplo, tener una alta eficiencia de formación y separación del par hueco-electrón, ser inocuo y contar con foto-estabilidad (Zanella *et al.*, 2014). Algo importante a destacar, es que los fotocatalizadores no deben de modificarse durante la reacción, por este motivo, cuando se desarrolla un nuevo fotocatalizador se llevan a cabo diferentes ciclos de reacción para evaluar su estabilidad. Si el material no es estable, entonces el proceso más que fotocatalítico, puede más bien ser referido como «mediado por semiconductores».

El semiconductor más utilizado en el proceso de fotocatalisis es el TiO_2 , debido a su bajo costo, su alta estabilidad química, inocuidad y fácil manejo. El TiO_2 existe en tres formas cristalinas: el rutilo, la anatasa y la brookita. Las tres fases cristalinas se hallan en la naturaleza, aunque fotocatalíticamente hablando, la anatasa y el rutilo son activas. El valor de energía de *band gap* de la primera es de 3.32 eV, a 384 nm, mientras que para el rutilo este valor es de 3.02 eV, a 411 nm. Comercialmente, la forma más empleada en fotocatalisis es la Degussa P25, constituido por un 80% de anatasa y un 20% de rutilo, con un área superficial de 50 m^2/g (Cáceres, 2002).

1.2.4. Fotocatálisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es el proceso a través del cual un material semiconductor se excita mediante la absorción de luz. La energía lumínica debe de ser igual o mayor al espacio energético entre la banda de valencia y la banda de conducción. Una vez que se excitan los electrones del semiconductor, se producen portadores de carga, los cuales son, un electrón excitado en la banda de conducción y una carencia de electrones (conocido como hueco) en la banda de valencia, los cuales son generados de manera simultánea en las partículas del fotocatalizador (Esplugas *et al.*, 2002). Una vez producidos estos portadores de carga, ocurren dos procesos de manera simultánea, por un lado, la recombinación de los portadores de

carga⁸, o por el contrario, la migración de los pares hueco-electrón hacia la frontera de grano del fotocatalizador.

En el segundo caso, cuando el fotocatalizador cristalino cuenta con un amplio número de defectos estructurales, existe una mayor probabilidad de que ocurra el efecto de recombinación. Cuando los portadores de carga llegan a la superficie del semiconductor, interactúan entonces con las especies adsorbidas en la superficie (Di Paola *et al.*, 2003). En el caso de los procesos fotocatalíticos en medio líquido, las abundantes moléculas de agua que rodean al fotocatalizador son oxidadas por el hueco para producir radicales $\cdot\text{OH}$. Por otro lado, los electrones foto-formados pueden reducir también a la molécula de agua, produciendo un protón, junto con especies OH^- . Así también, el oxígeno disuelto en el agua, al ser un electrófilo, reacciona rápidamente con los electrones, formando al radical superóxido, que eventualmente reacciona con el agua, produciendo peróxido de hidrógeno (Esplugas *et al.*, 2002). La cascada de reacciones de oxidación-reducción que se llevan a cabo tras la excitación del fotocatalizador se presentan en la Figura 1.5:

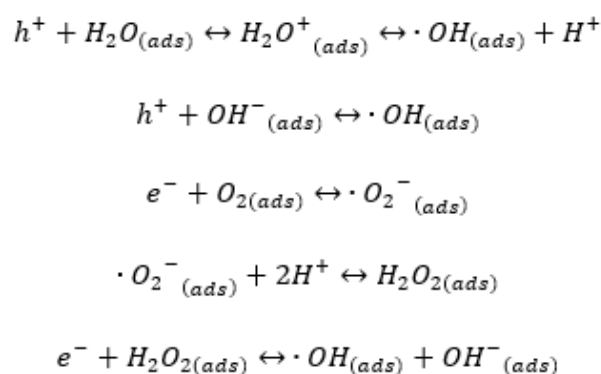


Figura 1.5. Reacciones de oxidación-reducción en la superficie de un fotocatalizador tras su foto-excitación (Martínez, 2017)

Las reacciones de oxidación-reducción pueden ser dirigidas para generar productos de valor agregado. Por ejemplo, los electrones pueden ser usados para producir hidrógeno gas, por otro lado, los huecos foto-formados pueden reaccionar con

⁸ La recombinación se refiere a la reintegración del electrón foto-formado en la banda de valencia, y la pérdida de la energía obtenida a través del fotón mediante vibración o por la emisión de calor o de fluorescencia.

moléculas orgánicas para formar CO_2 , H_2O y otros minerales (mineralización). Otros procesos pueden ser el rompimiento de dobles enlaces a través de reacciones con el electrón foto-formado, la reducción de CO_2 hacia hidrocarburos de valor económico (como el metanol), la oxidación de aldehídos, o la producción de cetonas (Carbajo *et al.*, 2013).

El proceso de fotocatalisis puede resumirse entonces en los siguientes pasos (Figura 1.6):

- 1.- Excitación del fotocatalizador para la producción de los portadores de carga
- 2.- Migración de los portadores de carga hacia la superficie del semiconductor.
- 3.- Adsorción de las especies circundantes, como moléculas de agua, moléculas de oxígeno, moléculas orgánicas o metales pesados.
- 4.- Transferencia de energía de los portadores de carga hacia las especies adsorbidas.
- 5.- Desorción de los intermediarios generados.
- 6.- Adsorción de los intermediarios para continuar con el proceso fotocatalítico. Dos ejemplos muy claros son: los intermediarios de oxidación de moléculas orgánicas vuelven adsorberse para oxidarse hasta CO_2 , o el rompimiento de la molécula de agua para generar H^+ y su posterior reducción hacia H_2 .

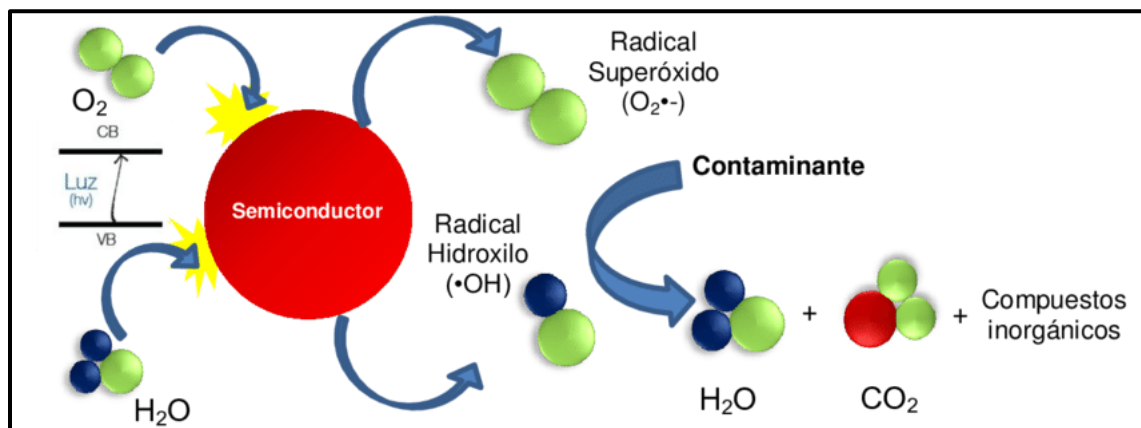


Figura 1.6. Esquema del proceso de fotocatalisis heterogénea

Para que el proceso de fotocatalisis se lleve a cabo de manera exitosa en la direcci3n deseada, es importante que los portadores de carga generados cuenten con el potencial de oxidaci3n o reducci3n apropiados para la reacci3n dada. Por ejemplo, el semiconductor TiO_2 cuenta con una banda de valencia suficientemente oxidante para llevar mol3culas org3nicas hasta CO_2 , y apenas cuenta con el potencial de reducci3n necesario para reducir a la mol3cula de agua hasta hidr3geno (Haque y Muneer, 2007). En el caso de otro semiconductor, el oxyoduro de bismuto (BiOI), el hueco de la banda de valencia no tiene el potencial suficiente para romper a la mol3cula de agua y generar radicales $\cdot\text{OH}$ activados, aunque si cuenta con el potencial de reducci3n para la generaci3n de H_2 .

A diferencia del TiO_2 , algunos semiconductores son incapaces de realizar el proceso de fotocatalisis, ya sea porque cuentan con un espacio muy amplio entre bandas, o porque una vez excitados, las especies reactivas son r3pidamente recombinadas. Por esa raz3n, se han desarrollado diferentes tipos de modificaci3n del semiconductor cristalino para incrementar su actividad fotocatal3tica. Algunas de ellas se muestran en la Figura 1.7.

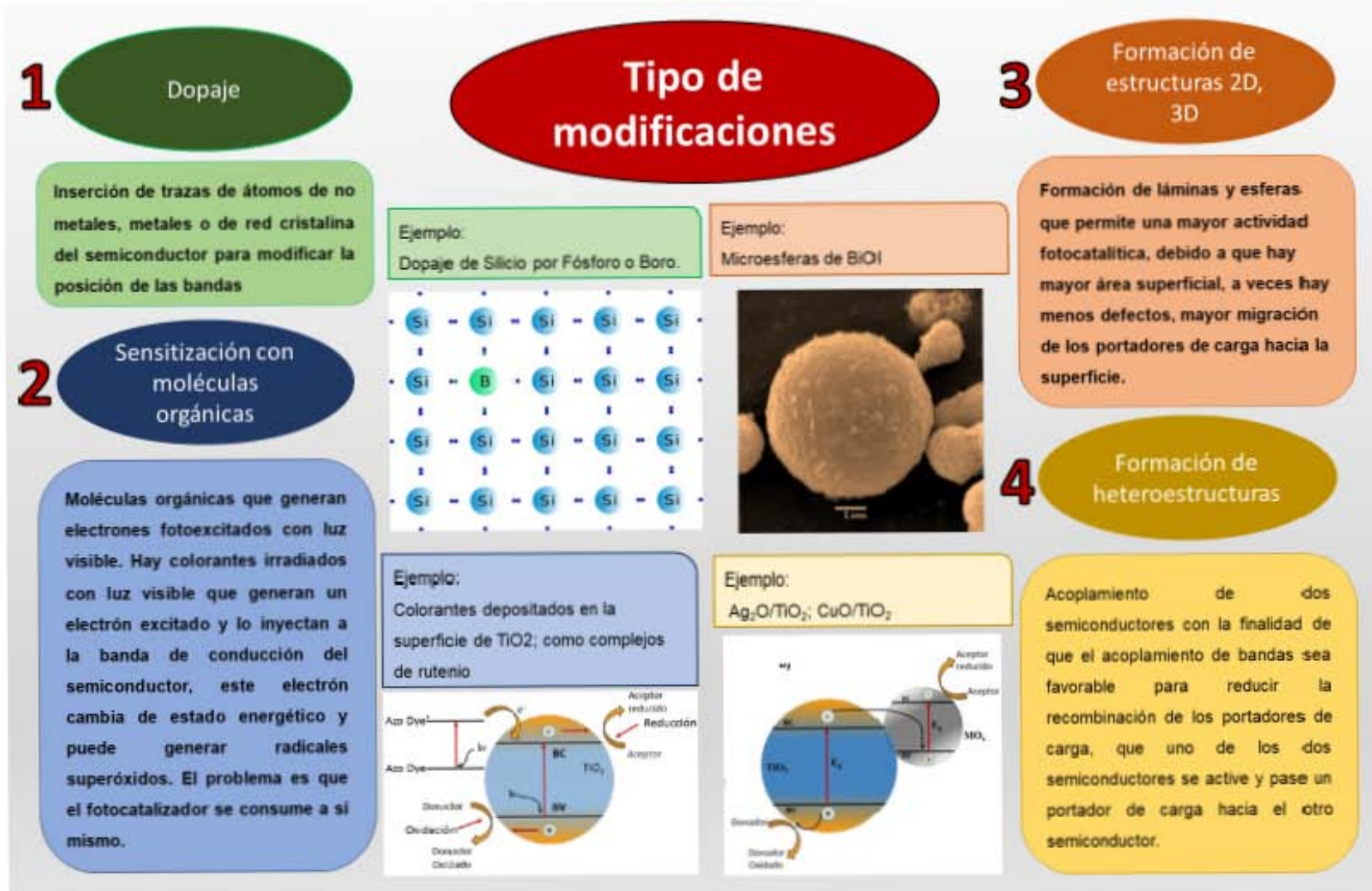


Figura 1.7. Diferentes modificaciones de los semiconductores (Mera et al., 2016; Hernández, 2017)

Dos de las aplicaciones más importantes de los procesos fotocatalíticos son la degradación de contaminantes orgánicos en aguas residuales tratadas o en agua para consumo humano (Figura 1.8.a) y en la producción de hidrógeno a través de la ruptura de la molécula de agua (Figura 1.8.b) (Oros-Ruíz *et al.*, 2013, Durán-Álvarez *et al.*, 2015). Entre algunas de las aplicaciones de este proceso se pueden mencionar a la remoción de metales pesados, el abatimiento de contaminantes en el aire, la acción bactericida, y en cierta medida, a las celdas solares (Figura 1.8.c). Los procesos de fotocatalisis para la depuración de agua se pueden llevar a cabo en reactores tubulares de concentración de luz solar, o en foto-reactores de película en cascada (Figura 1.8.d) (Marinas, 2007; Villa, 2013; Morones *et al.*, 2017).

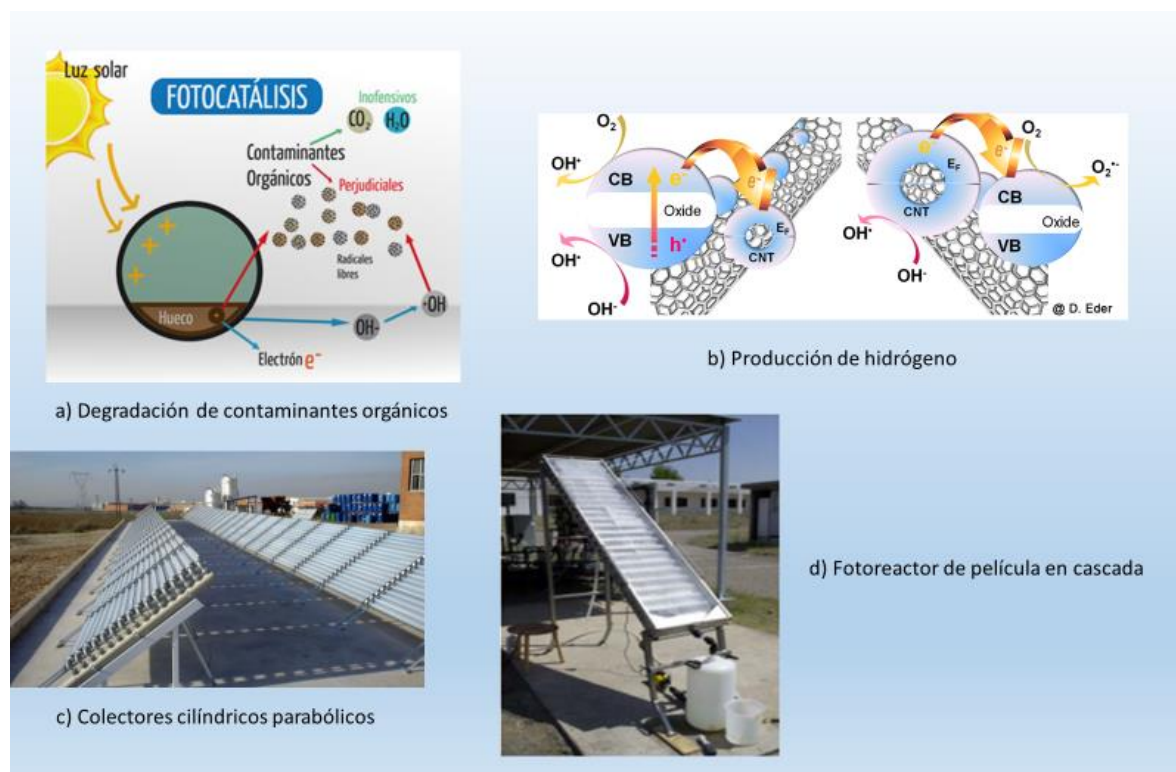


Figura 1.8. Aplicaciones de los procesos de fotocatalisis heterogénea (Herrmann *et al.*, 1999; Villa, 2013)

1.3. Reactor químico

Una reacción química, por lo general, es la etapa más significativa de los procesos en la industria de la transformación, cuya función es la redistribución de los átomos de las especies reactivas para generar a los productos deseados (Smith, 1991).

Una de las tareas de los ingenieros químicos es la de diseñar y operar equipos que produzcan las transformaciones químicas a nivel industrial, es decir, los reactores químicos. Por lo que, la parte ingenieril de las reacciones químicas representa una conjugación de factores, entre aspectos económicos y fisicoquímicos, conocimiento del proceso y de las variables de operación (Fogler, 2002). Algunos de los factores para que se lleven a cabo las reacciones químicas de una manera más eficiente son el tiempo de residencia y la mezcla de las fases presentes en la reacción. La primera se refiere al tiempo de contacto entre los reactivos, y está determinada por la fluidodinámica del sistema. Por otro lado, la mezcla puede producirse de modo natural o forzada. La natural es provocada por la propia hidrodinámica del reactor, mientras que la forzada se lleva a cabo con ayuda de agitadores o mezcladores estáticos (Valiente, 2002).

1.3.1. Balance de materia

Para realizar un balance de materia en cualquier sistema, primero se tiene que especificar las fronteras del mismo. El volumen dentro de estas fronteras es conocido como el volumen de sistema. En la Figura 1.9 se presenta el balance de moles para la especie "A" en un volumen dado, donde "A" representa una especie química de interés, como el reactivo limitante (Fogler, 2008).

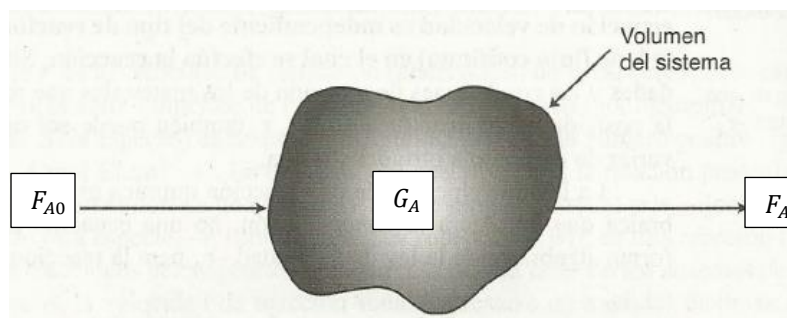


Figura 1.9. Balance de masas en el volumen del sistema

Por lo tanto, un balance general de moles para la especie "A" en cualquier instante, lleva a la siguiente ecuación:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad} \\ \text{de flujo} \\ \text{de entrada} \\ \left(\frac{\text{moles}}{\text{tiempo}} \right) \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad} \\ \text{de flujo} \\ \text{de salida} \\ \left(\frac{\text{moles}}{\text{tiempo}} \right) \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad de} \\ \text{generación} \\ \text{por reacción} \\ \text{química} \\ \left(\frac{\text{moles}}{\text{tiempo}} \right) \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{velocidad de} \\ \text{acumulación} \\ \text{en el sistema} \\ \left(\frac{\text{moles}}{\text{tiempo}} \right) \end{array} \right\}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Entrada} \\ F_{A0} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Salida} \\ F_A \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Generación} \\ G_A \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{dN}_A \\ \text{dt} \end{array} \right\}$$

Donde la generación es el producto del volumen de reacción por la velocidad de formación: $G_A = r_A * V$

$$G_A = \int_0^V r_A dV$$

Por lo tanto, el balance general queda como aparece en la Ecuación 1.2:

$$F_{A0} - F_A + \int_0^V r_A dV = \frac{dN_A}{dt}$$

Ecuación 1.2 Balance de masa en un sistema de reacción química

A partir de la ecuación general de balance de moles se pueden desarrollar las ecuaciones de diseño para diversos tipos de reactores industriales, como los que se mencionarán a continuación.

1.3.2. Tipos de reactores

Los reactores químicos pueden tener una gran variedad de tamaños, formas y condiciones de operación. Uno de los más comunes es el típico matraz o vaso de precipitados, los cuales se usan en el laboratorio para generar las reacciones químicas a pequeña escala. En contraste, se tiene a aquellos sistemas de reacción constituidos por grandes recipientes cilíndricos a escala industrial, un ejemplo de ello es el craqueo de hidrocarburos. Los reactores químicos pueden diferenciarse de acuerdo a su forma de operación. Por ejemplo, el reactor por lotes (intermitente o discontinuo) se caracteriza por contar con una fase reactante, en donde el grado de reacción y las propiedades de la mezcla reaccionante varían en el transcurso del tiempo. Por otro lado, la conversión de los reactivos de los reactores en continuo

varía con respecto a la posición del reactor, y no como función de tiempo (Smith, 1991).

Dos ejemplos de reactores continuos son el reactor de tanque agitado y el reactor tubular. El primero se caracteriza por una agitación eficiente, por lo que la composición y temperatura de la masa reaccionante tenderán a ser iguales en todas las zonas del reactor. En el reactor tubular, en cambio, el fluido se desplaza como tapón, es decir, sin gradientes radiales de concentración, temperatura o velocidad de reacción. A medida que los materiales que reaccionan entran y fluyen axialmente por el reactor son consumidos y la conversión aumenta en toda la longitud del mismo (Fogler, 2008). En las Tablas 1.4 a 1.6 se detallan algunas características, y se proveen algunos ejemplos y ecuaciones de balance de materia de los reactores anteriormente mencionados.

Tabla 1.4. Particularidades de los reactores por lotes (Smith, 1991; Fogler, 2008)

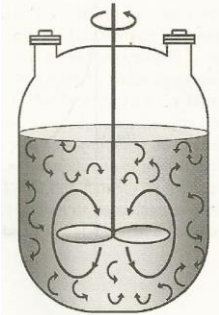
Reactor por lotes (intermitente)		
<p>Principio de funcionamiento: Este tipo de reactor se caracteriza por recibir la carga de los reactantes, la cual se lleva hasta la temperatura de reacción y, posteriormente, se provee agitación durante la reacción, para finalmente extraer el producto.</p>	<p>Ventajas: Permite altas tasas de conversión y homogeneidad de la fase reactante.</p>	<p>Ejemplos: Reactores a escala de laboratorio para el estudio de cinéticas de reacción. Fabricación de productos de alto valor agregado, como los fermentadores.</p>
	<p>Desventajas: Dificultad para la producción a gran escala y alto costo de mano de obra en las operaciones unitarias de carga, descarga y limpieza.</p>	
<p>Balance de materia: No existen ni entradas ni salidas del reactante $F_{A0} = F_A = 0$ La mezcla de reacción es perfectamente agitada, de manera tal que no existe variación en la velocidad de reacción en todo el volumen $\therefore \frac{dN_A}{dt} = r_A V$ Por lo tanto: $dt = \frac{dN_A}{r_A V}$ Integrando con los límites de integración que en $t=0$ entonces $N_A = N_{A0}$ y en $t=t$ entonces $N_A = N_{A1}$, se obtiene:</p> $\int_0^t dt = \int_{N_{A0}}^{N_A} \frac{dN_A}{r_A V}$ <p style="text-align: right;">Ecuación 1.3</p>		 <p>Figura 1.10. Reactor por lotes</p>

Tabla 1.5. Particularidades del reactor continuo de tanque agitado (Fogler, 2008)

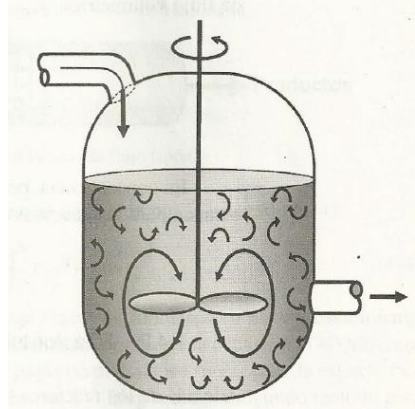

Reactor continuo de tanque agitado	
<p>Principio de funcionamiento: Este reactor cuenta con la entrada continua de reactante, a una mezcla perfectamente agitada, en donde prevalece la uniformidad de la solución. Al mismo tiempo, se produce la salida continua de los productos.</p>	<p>Ventajas: Tiempos de conversión cortos. Menor inversión de tiempo y mano de obra para llenado, vaciado y limpieza.</p> <hr/> <p>Desventajas: La composición puede variar de un tanque a otro.</p>
<p>Balance de materia: La operación del reactor se realiza en condiciones de estado estacionario, esto es, no hay acumulación dentro del reactor</p> $\frac{dN_A}{dt} = 0$ $\therefore F_{A0} - F_A + \int_0^V r_A dV = 0$ <p>Si la mezcla de reacción es perfectamente mezclada</p> $F_{A0} - F_A + r_A V = 0$ $V = \frac{(F_{A0} - F_A)}{-r_A} \quad \text{Ecuación 1.4}$	<div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;">  </div> <p style="text-align: center;">Figura 1.11. Reactor continuo de tanque agitado</p>

Tabla 1.6. Particularidades del reactor tubular (Fogler, 2008)

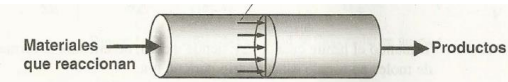
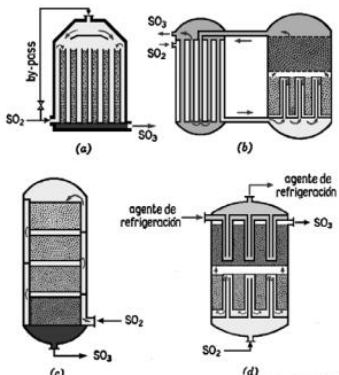
Reactor tubular	
<p>Principio de funcionamiento: Es designado de esta manera por su forma cilíndrica. La mezcla reactante entra continuamente al reactor y la reacción química ocurre conforme el líquido es bombeado hacia la salida del reactor. La composición del fluido cambia con la coordenada de posición en la dirección del flujo.</p>	<p>Ventajas: Operación continua, facilidad de control, bajo costo de operación comparado con el reactor por lotes, sencillez mecánica, adaptabilidad a la transmisión de calor y altas presiones.</p>
<p>Balance de materia:</p> <p>No existe acumulación a lo largo del reactor $\frac{dN_A}{dt} = 0 \quad \therefore F_A - F_{A0} = r_A \Delta V$</p> <p>Dividiendo entre ΔV se obtiene $\frac{F_A _{\Delta V} - F_A _0}{\Delta V} = r_A$</p> <p>Por lo cual el término se asemeja a la definición de la derivada</p> $\lim_{\Delta V \rightarrow \infty} \left[\frac{F_A _{\Delta V} - F_A _0}{\Delta V} \right] = \frac{dF_A}{dV} = r_A$ <p>Integrando en los límites de integración: $\int_0^V V = \int_{F_{A0}}^{F_A} \frac{dF_A}{r_A}$</p> <p>Donde el flujo molar es el producto de la concentración por el flujo:</p> $F_A = C_A * Q \quad V = Q \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{r_A} \text{Ecuación 1.5}$	  <p>Tipos de reactores para la oxidación catalítica del dióxido de azufre: a) con intercambio de calor entre los productos y la alimentación; b) con cambiador de calor externo y cambiador interno del tipo tubo-dedal; c) reactor de lecho múltiple con enfriamiento por circulación del gas de carga en el encañado en espiral; d) con cambiadores de calor, unos para el calentamiento de la alimentación a expensas del producto, y otros para el enfriamiento de este mediante un agente de refrigeración.</p>

Figura 1.12. Reactor tubular

1.3.3. Conversión

La conversión es la relación existente entre el número de moles que reaccionan con el número de moles que se alimentan en el sistema, es decir, la eficiencia en la generación del producto químico deseado (Fogler, 2008). Esto se expresa de acuerdo con lo establecido en la Ecuación 1.6.

$$x_A = \frac{\text{mol de A que reaccionan}}{\text{mol de A alimentadas}} = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}}$$

Ecuación 1.6 Ecuación general de conversión química

Además, las ecuaciones de diseño para cada tipo de reactor pueden estar en función de la conversión, tal y como se señala en la Tabla 1.7.

Tabla 1.7. Ecuaciones de diseño en función de la conversión

Tipo de reactor	Ecuación de diseño
Reactor por lotes	$t = N_{A0} \int_{x_{A0}}^{x_A} \frac{dx}{-r_A V}$
Reactor continuo de tanque agitado	$V = F_{A0} \frac{(x_A - x_{A0})}{-r_A}$
Reactor tubular	$V = F_{A0} \int_{x_{A0}}^{x_A} \frac{dx}{-r_A}$

1.3.4. Diseño de un reactor fotocatalítico

Para el diseño de un reactor fotocatalítico se tienen que considerar diversos factores que pueden influir en el proceso como: a) la presentación del fotocatalizador que será empleado, ya sea en polvo o como película delgada, b) la cinética química de la reacción, la cual puede tomarse como rigurosamente en fase heterogénea o, dadas las dimensiones y distribución del material catalítico, como parcialmente homogéneo, c) la transferencia de momento dentro del reactor y, d) la transferencia de materia en el reactor (Ramírez, 2013). En el Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología de la UNAM se han realizado estudios de degradación fotocatalítica por medio de reactores en lote, empleando una variedad de materiales fotocatalíticos

previamente sintetizados en el grupo de trabajo, por lo que se decidió llevar a cabo el diseño, la construcción y la operación de un foto-reactor tubular. Tomando en consideración las características principales por las cuales este tipo de reactor está definido. En este trabajo de tesis se propuso encontrar las mejores condiciones de operación para este tipo de reactor fotocatalítico. En los siguientes sub-apartados se describen los parámetros considerados para el diseño y construcción del foto-reactor tubular propuesto.

1.3.4.1. Geometría y diámetro de los tubos

La forma en la que la radiación incide sobre el reactor y la longitud del camino óptico en el interior de la cámara de reacción son fundamentales para el funcionamiento del reactor. Por ello, es importante decidir la geometría del reactor, la cual promueva la dispersión de luz en la cámara de reacción, y con ello, una mayor conversión. Para lograr esto se propone la siguiente configuración: un reactor anular, el cual se encuentra dentro de una cámara de reacción (cúbica o en forma de prisma rectangular), y en cuyo centro del interior se hallan las fuentes lumínicas o lámparas, para proveer una iluminación a los tubos en donde se encuentra la mezcla reactante, junto con el fotocatalizador (Figura 1.13.a). Además, empleando una superficie reflejante en las paredes de la cámara de reacción, la luz es reflejada a la parte de los tubos que no se encuentra dando la cara a la fuente lumínica. De esta manera, la luz emitida al centro del toroide llega directamente a la mezcla de reacción por una de las caras del tubo, penetrando a la mezcla reactante, tanto como la densidad óptica de la misma lo permita. Entonces, la luz que no incide directamente en los tubos llega a las paredes de la cámara de reacción y es entonces reflejada a las paredes de los tubos que no se hallan directamente expuestos a la fuente lumínica. Este tipo de arreglo permite un eficiente aprovechamiento de la luz, a diferencia de las lámparas colocadas en las esquinas de la cámara de reacción (Figura 1.13.b) (Ramírez, 2013).

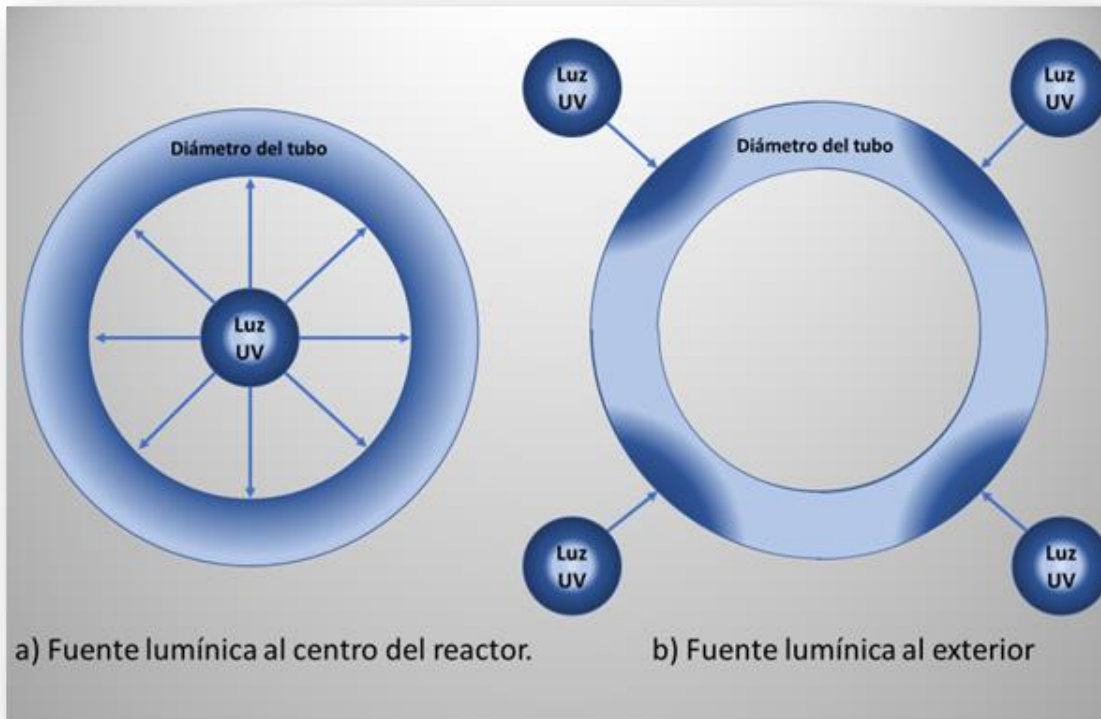


Figura 1.13. Propuesta de foto-reactor anular, con diferentes configuraciones de la fuente lumínica

El diámetro de los tubos es un factor crucial en la configuración del reactor, pues de ello depende el aprovechamiento de la luz irradiada por las fuentes lumínicas. Diámetros de los tubos muy amplios generan un decaimiento de la eficiencia fotónica, pues la reacción se estará llevando a cabo principalmente en las zonas cercanas a las paredes del tubo expuestas a la irradiación. Por el contrario, aunque tuberías de diámetros muy pequeños garanticen la completa penetración de los fotones a través de la solución, la caída en el volumen del reactor lleva a un alargamiento, a veces innecesario del reactor tubular.

Directamente relacionado con el diámetro del tubo está la concentración del fotocatalizador (cuando éste se usa como polvo), pues este elemento confiere mayor densidad óptica a la suspensión reactante, restando penetrabilidad a la luz irradiada. Por esta razón, se debe evitar el empleo de elevadas concentraciones de fotocatalizador, pues se ocasiona un efecto pantalla que actúa en detrimento de la eficiencia de la reacción, es decir, en la tasa de conversión. Tal y como se mencionó

en el caso del uso de tuberías de amplio diámetro, la foto-reacción se estaría llevando a cabo solamente en las paredes del tubo, mientras que en el centro del tubo no se llevaría a cabo conversión alguna (Figura 1.14.a). En contraste, al adicionar una concentración de fotocatalizador notablemente baja, ocurre el subaprovechamiento de la fuente lumínica, pues se está irradiando un número de fotones mucho mayor al que el fotocatalizador puede absorber (Figura 1.14.b).

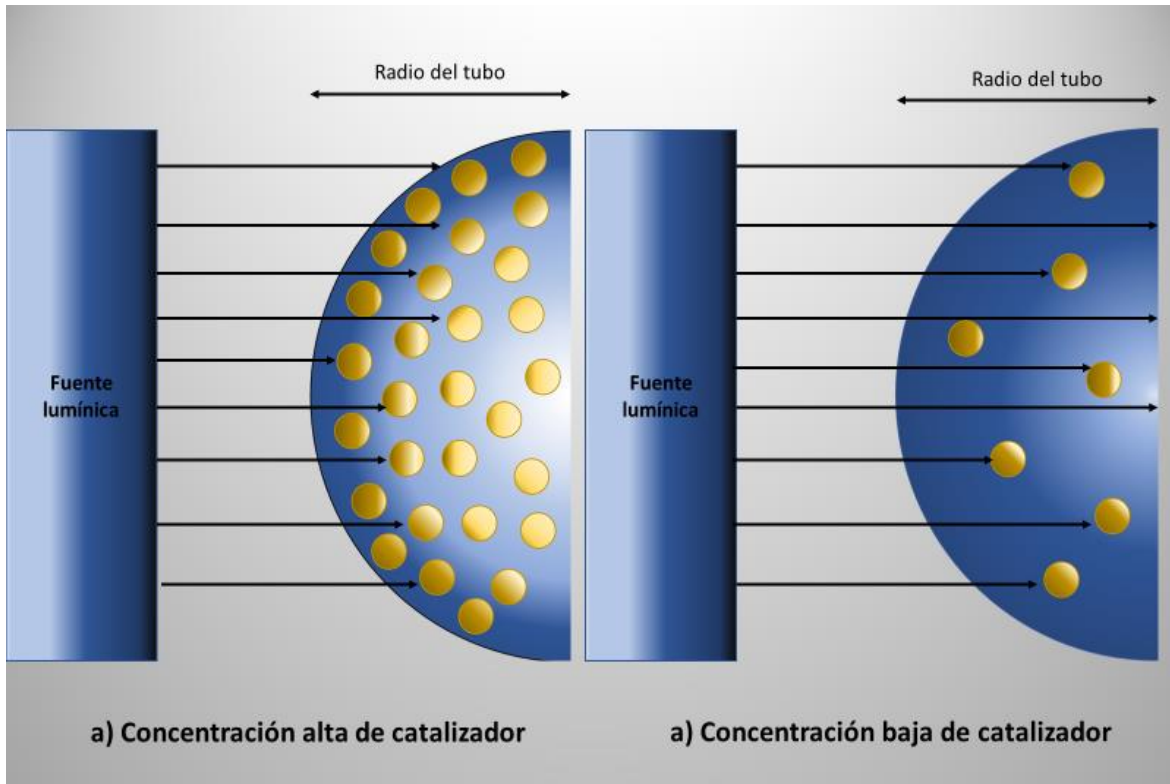


Figura 1.14. Eficiencia fotónica en relación a la carga de fotocatalizador

Resultados empíricos muestran que los valores óptimos de diámetro de tubería para foto-reactores tubulares se hallan en el intervalo de 25 a 50 mm (Ramírez, 2013). Un aumento considerable en el diámetro de los tubos supone notables pérdidas de eficiencia fotónica (y con ello de conversión), así como pérdidas de carga que llevan a que el flujo dentro del tubo adopte un régimen laminar. En este régimen hidráulico se favorece que la foto-reacción ocurra solamente en las paredes de los tubos, con la consiguiente reducción de la eficiencia general del proceso (Lainfiesta, 2009).

1.3.4.2. Materiales de construcción del foto-reactor

El material con el que han de estar elaborados los tubos del reactor puede ser escogido por factores de operación y de costos. En el caso de la operación, el material debe cumplir con el requisito de tener elevada transmisividad de la luz empleada en la reacción (se debe cuidar que el material no absorba a las longitudes de onda en las cuales se activa al fotocatalizador). Otro punto importante es la resistencia del material al desgaste, ello se refiere a la foto-estabilidad, la resistencia al desgaste mecánico (especialmente cuando el fotocatalizador se usa como polvo) y resistencia a la foto-corrosión, ocasionada por la continua formación de las especies reactivas de oxígeno tras la irradiación del fotocatalizador. Estas consideraciones pueden resultar en una menor necesidad de mantenimiento del foto-reactor (Blanco *et al*, 2015).

1.3.4.2.1. Tubería

Algunas de las alternativas para el material de los tubos se enlistan en la Tabla 1.8, considerando los factores previamente señalados.

Tabla 1.8. Características de los materiales empleados en la tubería del foto-reactor tubular (Ramírez, 2013; Blanco et al, 2015)

Los fluoropolímeros	Materiales acrílicos
<p>Diversos materiales plásticos pueden ser opción para la construcción de foto-reactores tubulares. Algunos de estos materiales son el politetrafluoretileno, el etileno-tetrafluoretileno y el etilpropileno fluorado. Estos materiales son químicamente inertes y poseen características de transmisividad y resistencia térmica para su uso en foto-reactores tubulares.</p> <p>Una de sus principales desventajas es la necesidad de incrementar el espesor del material cuando se desea que el reactor soporte condiciones de presiones medias o elevadas, además del hecho de que las conexiones normalmente pueden soportar menos presión debido a la falta de rigidez del material.</p>	<p>El acrílico es una de las tantas variantes del plástico, ampliamente utilizado en foto-reactores por ser diáfano⁹. Este material tiene extraordinaria resistencia a la intemperie, así como puede soportar largas horas a la exposición de rayos ultravioleta sin dañar su estructura. Además, permite la transmisión de la luz (92-95%) sin ser absorbida (Figura 1.15). Por otra parte, el acrílico es más resistente y menos pesado (densidad 1.2 g/cm³) que el vidrio. El material es de fácil limpieza y no se opaca con el tiempo, por lo que tiene una larga vida útil. El material es resistente a la mayoría de los productos químicos, como bases, ácidos, amoniaco (en bajas concentraciones) e hidrocarburos alifáticos.</p> <p>No obstante, el material no es resistente a hidrocarburos clorados, solventes aromáticos, ácidos orgánicos como el acético, fenoles, cetonas y a algunos éteres.</p>
Algunos tipos de vidrio	Cuarzo
<p>Deben emplearse materiales con bajo contenido en hierro, ya que pueden absorber radiación UV.</p>	<p>Es un material excelente para los sistemas de fotocatalisis, aunque es poco asequible.</p>

⁹ Deja pasar la luz a través de sí, casi en su totalidad.

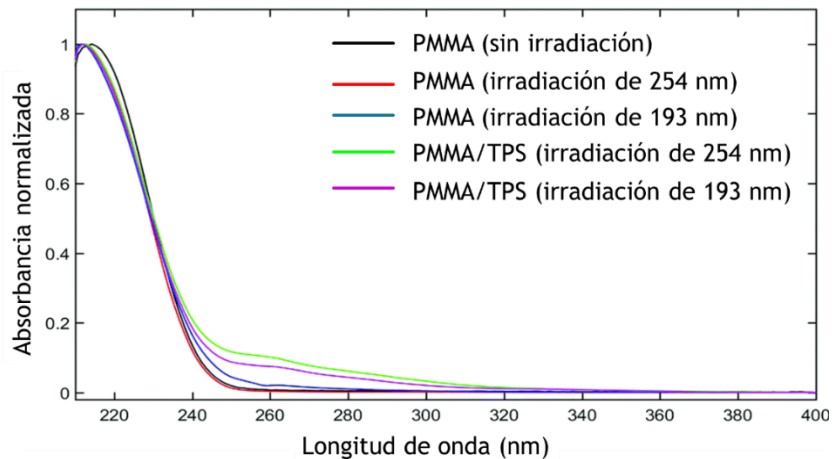


Figura 1.15. Absorbancia de luz para diferentes materiales acrílicos en un intervalo de longitudes de onda de 200 a 400 nm (Despagnet-Ayoub et al., 2003)

1.3.4.2.2. Superficie reflejante

Una superficie reflejante se coloca en las paredes de la cámara de reacción, y tiene por objeto dirigir y reflejar la luz útil hacia el reactor, para así conseguir un máximo de eficiencia lumínica. El tipo de este material tiene que ser altamente efectivo para la reflexión de la radiación ultravioleta y visible, pues los espejos tradicionales basados en plata tienen una elevada reflectividad solamente en la parte visible del espectro electromagnético. En la Figura 1.16 se muestra la reflectancia de algunos materiales reflejantes. Al comparar diversos materiales, queda claro que el aluminio es el material que refleja la energía lumínica en longitudes de onda entre 300 y 400 nm (luz negra), así como en la mayor parte del espectro de luz visible (Blanco et al., 2015; Blanco et al., 2015).

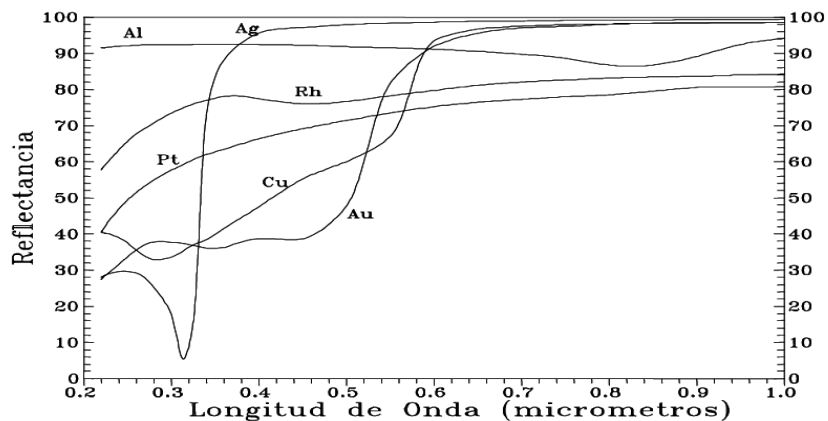


Figura 1.16. Reflectancia de luz para diferentes materiales (Blanco et al., 2015)

1.3.4.3. Condiciones de operación

En los procesos de fotocatalisis heterogénea, los principales factores que deben ser considerados son: a) el tipo y carga del material fotocatalizador, b) el aprovechamiento energético de la radiación y, c) el flujo volumétrico, y con ello el régimen de flujo. Una parte fundamental de un reactor fotocatalítico es que exista contacto entre las moléculas que puedan ser adsorbidas y el fotocatalizador para que se efectúe la reacción, además, es necesario lograr una distribución óptima de la luz dentro del reactor, en cualquiera de sus configuraciones (Ramírez, 2013; Blanco *et al.*, 2015).

1.3.4.3.1. Fotocatalizador

El fotocatalizador es la parte fundamental de los procesos de fotocatalisis. Existen dos formas en las que se puede utilizar, ya sea en forma de polvo, formando una suspensión, o inmovilizado en películas delgadas. Cuando el fotocatalizador se emplea formando una suspensión, se tiene cierta facilidad de operación, pues solo se agrega la carga apropiada a la solución. En contraste, el uso de esta presentación de fotocatalizador precisa de un paso de post tratamiento, en el cual se separa al fotocatalizador en polvo de la solución, con el fin de limpiar el agua tratada, recuperar el material y emplearlo en futuras reacciones. Así mismo, en este esquema de reacción se debe cuidar el régimen de flujo empleado, pues el establecimiento de un régimen de flujo laminar puede resultar en la adhesión del fotocatalizador en las paredes del reactor tubular, impactando negativamente en el desempeño de la reacción.

En el caso de las películas delgadas, el fotocatalizador está presente en un lecho fijo, formando una capa con nanómetros de grosor. Ello evita el post tratamiento del agua para separar a la fase sólida del líquido. Por el contrario, la formación de películas delgadas del fotocatalizador supone una disminución en el área superficial expuesta del material sólido, lo cual va en detrimento de la conversión por las limitaciones de contacto entre la solución y la fase sólida (Ramírez, 2013; Blanco *et al.*, 2015).

1.3.4.3.2. Carga de fotocatalizador

Para conocer la carga del fotocatalizador en el sistema de reacción, se debe realizar una serie de pruebas experimentales. Encontrar la carga del fotocatalizador implica emplear la cantidad apropiada para expresar el máximo potencial del fotocatalizador, al generar el mayor número posible de especies reactivas de oxígeno y, al mismo tiempo, evitar el efecto de apantallamiento por un exceso de catalizador en la suspensión, debido al incremento exacerbado de la densidad óptica. (Ramírez, 2013).

1.3.4.3.3. Radiación

En cuanto al rendimiento energético, la intensidad de iluminación afecta la relación entre la velocidad de la reacción y la concentración del fotocatalizador. La dispersión y absorción de la luz hace que la densidad de fotones disminuya exponencialmente a lo largo de su trayectoria dentro de la suspensión del fotocatalizador. Por lo tanto, el incremento en la potencia de la fuente lumínica trae consigo la posibilidad de aumentar la carga del fotocatalizador sin experimentar un efecto de apantallamiento (Blanco *et al.*, 2015).

1.3.4.3.4. Flujo volumétrico

De acuerdo a la velocidad de un fluido a través de una tubería de dimensiones dadas, el régimen del flujo puede comportarse de forma laminar o turbulento (Valiente, 2002).

El trabajo de Osborne Reynolds (Valiente, 2002) mostró que el tipo de flujo en una tubería depende del diámetro de la misma, así como de la velocidad, densidad y viscosidad del fluido. El valor numérico obtenido a partir de estas cuatro variables se conoce como «número de Reynolds», y se define como la relación de las fuerzas dinámicas del flujo al esfuerzo cortante debido a la viscosidad. El número de Reynolds se determina comúnmente a través de la Ecuación 1.7.

$$Re = \frac{\rho v D}{\mu}$$

Ecuación 1.7 Ecuación de Reynolds

En donde:

Re: Número de Reynolds

ρ : densidad del fluido (=) kg/m^3

D: diámetro de tubería (=) m

v: velocidad del flujo (=) m/s

μ : viscosidad dinámica del fluido (=) kg/m s

El flujo de tuberías es laminar para valores de $Re \leq 2,100$ y turbulento si $Re \geq 10,000$. Entre estos dos valores, se encuentra la zona transicional, en donde existe el proceso de cambio de flujo laminar a turbulento.

Cuando el flujo es laminar no existen corrientes cruzadas perpendicularmente a la dirección del flujo, ni tampoco remolinos (Figura 1.17.a). A bajas velocidades, el fluido tiende a fluir en capas o láminas, en donde ocurre un mezclado lateral incipiente, resbalando las capas adyacentes unas sobre otras. Por lo tanto, al movilizar el fluido a través de un reactor tubular a baja velocidad se tiene el riesgo de tener acumulación del fotocatalizador en las paredes del tubo por adherencia, impactando en la eficiencia de conversión y dificultando la limpieza del reactor. En contraste, cuando el flujo se encuentra en régimen turbulento forma remolinos, provocando una mezcla parcialmente homogénea a lo largo del reactor (Figura 1.17.b). Cuando se trabaja en condiciones de turbulencia, la elevada velocidad del flujo disminuye el tiempo de residencia de los reactantes y el fotocatalizador en el foto-reactor.

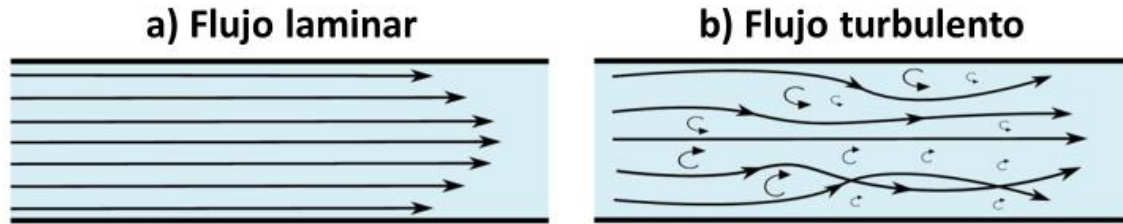


Figura 1.17. Perfiles de velocidad en diferentes regímenes

1.3.4.3.5. Tiempo de residencia

El tiempo de residencia se refiere al tiempo que transcurre para que las moléculas pasen a lo largo del reactor, el cual está dado por la Ecuación de tiempo de residencia de un reactor tubular (Lainfiesta, 2009).

$$\theta = \frac{V}{Q}$$

Ecuación 1.8

En donde:

Q: Flujo volumétrico (=) L/s o m³/s

v: velocidad promedio del fluido (=) m/s

θ : tiempo de residencia (=) s

En la Tabla 1.9 se muestran intervalos de tiempos de residencia para diferentes tipos de reactores industriales.

Tabla 1.9. Intervalos de tiempo de residencia para reactores industriales (Fogler, 2008)

Tipo de reactor	Intervalo de tiempo de residencia	Capacidad de producción
Intermitente	15 min a 20 h	Pocos kg/día hasta 100,000 ton/año
Tanque agitado semicontinuo	10 min a 4 h	10 a 3,000,000 ton/año
Tubular	0.5 s a 1 h	50 a 5,000,000 ton/año

1.3.4.4. Cinética química

La cinética química trata del estudio de la velocidad a la que ocurre una reacción química, considerando los factores que influyen sobre ella y explicando la causa de la magnitud de esa velocidad de reacción (Fogler, 2008). La velocidad de una reacción química puede estar afectada por diversas variables, como temperatura y composición de la mezcla reactante. Además, la presencia de un catalizador, incrementa la velocidad de reacción proveyendo una trayectoria alternativa con una menor energía de activación (Fogler, 2008). La velocidad de reacción suele estar definida como el producto de una constante de velocidad y una función de las concentraciones de las especies participantes en la reacción, tal y como se muestra en la Ecuación 1.9

$$-r_A = [k_A(T)][fn(C_A, C_B, \dots)]$$

Ecuación 1.9 Ecuación modelo de la velocidad de una reacción química

El orden de una reacción química se refiere a las potencias a las cuales se elevan las concentraciones en la ley de velocidad cinética. Las unidades de la velocidad de reacción pueden estar en términos de concentración por unidad de tiempo, por lo que las unidades de la constante pueden variar con el orden de la reacción, además de otros factores como la temperatura. Para los reactores homogéneos (y en algunos casos, para los reactores en régimen parcialmente homogéneo), los órdenes de reacción más comúnmente encontrados se enlistan en la Tabla 1.10.

Tabla 1.10. Cinéticas de reacción

Orden de reacción	Orden cero	Primer orden	Segundo orden
Definición	La velocidad de reacción es constante e independiente de la concentración de reactivos en cualquier momento de la reacción	La velocidad de reacción es proporcional a la concentración de uno de los reactivos.	La velocidad de la reacción química es proporcional al cuadrado de la concentración uno de los reactivos.
Ecuación cinética	$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_0$ Definiendo los límites de integración: $-\int_{C_{A0}}^{C_A} dC_A = k_0 \int_{t_0}^t dt$ Resolviendo la integral se obtiene la Ecuación 1.10: $(C_{A0} - C_A) = k_0 t$ <p style="text-align: center;">Ecuación 1.10</p>	$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A$ Al evaluar los límites de integración se obtiene: $-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = k_1 \int_{t_0}^t dt$ Tras la resolución de la integral se consigue la Ecuación 1.11. $\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right) = k_1 t$ <p style="text-align: center;">Ecuación 1.11</p>	$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A^2$ Una vez se evalúan los límites de integración, se tiene que: $-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} = k_2 \int_{t_0}^t dt$ Al resolver la integral se obtiene la Ecuación 1.12. $\left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}}\right) = k_2 t$ <p style="text-align: center;">Ecuación 1.12</p>
Ejemplos		1.- $C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$ $-r_A = kC_{C_2H_6}$ 2.- $CH_3COCH_3 \rightarrow CH_2CO + CH_4$ $-r_A = kC_{CH_3COCH_3}$	$CNBr + CH_3NH_2 \rightarrow CH_3Br + NCNH_2$ $-r_A = kC_{C_2H_6}$

Hipótesis

1. Dado que los materiales TiO_2 , $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ y BiOI ¹⁰ han mostrado altas tasas de remoción de contaminantes en sistemas fotocatalíticos discontinuos, es posible obtener altas eficiencias en un sistema en continuo, con las características propuestas (materiales, dimensiones) las condiciones óptimas de reacción (flujo volumétrico, carga de fotocatalizador).
2. Debido a que los materiales fotocatalíticos probados (TiO_2 , $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ y BiOI) se activan en la región UV-visible del espectro electromagnético, se esperan mayores eficiencias de degradación para sulfametoxazol y ciprofloxacino al aplicar luz negra ($\lambda = 365 \text{ nm}$), en comparación con la aplicación de luz visible ($\lambda = 380\text{-}800 \text{ nm}$).

Objetivo general

Diseñar y construir un prototipo de un foto-reactor tubular para llevar a cabo la degradación fotocatalítica de contaminantes de interés emergente en agua, tales como los antibióticos ciprofloxacino y sulfametoxazol.

Objetivos particulares

- Identificar a los fotocatalizadores que presenten la mayor actividad fotocatalítica para la remoción de ciprofloxacino y sulfametoxazol.
- Alcanzar las mayores tasas de remoción en los compuestos de estudio al optimizar los intervalos de trabajo de flujo volumétrico, carga de catalizador y tiempo de reacción en el reactor tubular propuesto.
- Determinar el impacto que tienen los componentes disueltos en el agua sobre el proceso fotocatalítico. Ello a través de ensayos fotocatalíticos en agua potable, empleando concentraciones iniciales de los fármacos en niveles de $\mu\text{g/L}$.

¹⁰ Oxyoduro de bismuto

Capítulo 2. Metodología

En este capítulo se describen los pasos que se siguieron para cumplir los objetivos anteriormente planteados. El apartado está dividido en tres secciones. La primera de ellas es la construcción del foto-reactor, que va desde la elección de los materiales, hasta el proceso de armado del sistema. En la segunda sección se detalla la optimización en la operación del foto-reactor, iniciando con las pruebas hidrodinámicas. Además, se presentan los métodos seguidos en las pruebas de actividad fotocatalítica de materiales semiconductores selectos bajo las condiciones de reacción. En tercer lugar, se describe el desarrollo y la validación del método de análisis de los contaminantes probados en un equipo de cromatografía de líquidos con espectrometría de masas.

2.1. Selección de materiales y construcción del reactor

2.1.1. Selección de materiales

Como se mencionó previamente, el objetivo de este trabajo es la construcción de un foto-reactor tubular en el cual se realicen reacciones de fotocatalisis en continuo, empleando luz artificial. Con base en la investigación realizada en los antecedentes, se eligieron los materiales para la construcción del sistema de reacción, considerando el material de los tubos, la estructura de soporte de las tuberías, la superficie reflejante y el material de construcción de la cámara de reacción. Como primer paso, se realizaron los planos y se establecieron las medidas del sistema.

2.1.2. Construcción del reactor

Inicialmente, se llevó a cabo la construcción de la cámara de reacción en donde se ubicó al sistema de reacción. Para ello, se cortaron 6 piezas de madera *triplay*, 4 de 60 x 75 cm y 2 de 60 x 60 cm las cuales sirvieron como las paredes de la caja. Cuatro de las caras fueron unidas empleando pegamento y clavos, y se reforzaron con ángulos galvanizados y esquineros colocados con pijas. Posteriormente, se armaron dos puertas, una frontal y otra en la parte superior de la cámara de reacción. Ambas puertas contaron con bisagras y pijas, añadiendo el resbalón y jaladeras para la apertura y el cierre de las mismas. Por último, se agregaron llantas en la parte inferior de la caja, para facilitar su transporte, y se hicieron dos orificios,

empleando un taladro, para introducir los tubos de entrada y salida del fluido. En cada uno de estos orificios se colocaron pivotes macho para soportar a las líneas de entrada y salida del reactor tubular.

A continuación, se construyó el armazón del reactor, con el fin de dar soporte a los tubos en donde se realizará la reacción de fotocatalisis. Para lograr esto, se colocaron dos canales de acero inoxidable en tres de los cuatro lados internos de la cámara de reacción (lado izquierdo, lado derecho y lado anterior). En cada uno de estos canales se añadieron piezas de acrílico, colocadas con pijas, las cuales fungieron como soportes de los tubos (Figura 2.1). En la parte central de la cámara de reacción se colocaron cuatro canales más, los cuales sirvieron como soportes de las fuentes lumínicas, las cuales fueron cuatro lámparas de luz negra ($\lambda = 365$ nm), o de halógeno ($\lambda = 380-800$ nm). Por ambos lados, las paredes de la cámara de reacción fueron pintadas con laca de color negro. Una vez terminado el ensamble de la caja y el armazón que soporta a los tubos y las lámparas, se colocaron las conexiones eléctricas, el interruptor de encendido de las lámparas, el contacto de sobreponer y el cable de alimentación.



Figura 2.1. Piezas del foto-reactor y ensamble final de la cámara de reacción

Una vez edificada la cámara de reacción y la estructura interna de la misma, se procedió al armado del sistema de reacción, para lo cual se cortaron cuarenta tubos de acrílico de 9.5 mm de diámetro interno y 24 cm de largo. También se cortaron 39 tubos de 9 cm de longitud. Los tubos cortados fueron colocados entre sí, para formar una variante de serpentín ascendente. Para ello, se utilizaron tramos de manguera

de plástico, los cuales sirvieron para conectar los tubos. Estos tramos se acoplaron a los canales del armazón mediante cinchos. En la salida del reactor se colocó una válvula de paso, conectada a una T, ello con la intención de que existieran dos salidas de la cámara de reacción. La primera salida tuvo por objetivo la recirculación de la suspensión, mientras que la segunda salida sirvió como puerto para toma de muestra, acoplando al puerto una válvula de globo para tal fin. Como paso final, se colocaron láminas reflejantes de aluminio en las cuatro paredes de la cámara de reacción, con el fin de disminuir la pérdida de luz en las reacciones de fotocátalisis, por los procesos mencionados en la sección de antecedentes.

2.1.3. Preparación del foto-reactor

Para completar la construcción del foto-reactor se colocaron los materiales y equipos que sirvieron para llevar a cabo la operación completa del equipo. Estos materiales son los siguientes (Figura 2.2).

- a) Un vaso de precipitados de 1 L de capacidad, el cual se colocó sobre una parrilla de agitación magnética. Este reservorio se colocó en el costado izquierdo exterior de la cámara de reacción, y fue llenado al inicio de cada reacción de fotocátalisis con la suspensión formada por el material fotocatalítico en la solución del contaminante objetivo. Dentro del vaso de precipitados se colocó una barra magnética para proveer la agitación necesaria.
- b) Una bomba peristáltica *MasterFlex*, de la marca *Cole-Parmer*, modelo 77200-62, la cual fue usada para desplazar a la suspensión desde el vaso de precipitados hacia el sistema de reacción.



Figura 2.2. Sistema de foto-reactor en continuo, armado y colocado en el laboratorio

2.2. Operación del foto-reactor

2.2.1. Pruebas hidrodinámicas

Una vez construido el foto-reactor, se realizaron las pruebas hidrodinámicas para establecer condiciones de flujo que no afectaran los ensayos de fotocatalisis. Con base en los resultados obtenidos en estos ensayos, se calcularon variables determinantes para la operación del mismo, tales como el flujo volumétrico de operación, el tiempo de residencia y el régimen de flujo. Como primer paso, se llenó el vaso de precipitados con agua tridestilada, debido a que es una sustancia pura, y se programó la bomba peristáltica para suministrar 400 mL/min, mismo con el que se procedió a llenar completamente los tubos que constituyen al foto-reactor. Una vez lleno el foto-reactor, se dejó corriendo el mismo flujo durante 1 hora, corroborando que no existieran fugas. En caso de no encontrar escape del líquido, gradualmente se aumentó el flujo, repitiendo la operación para diferentes valores de flujo volumétrico. Este procedimiento fue repetido hasta la aparición de fugas, o hasta ocasionar el desprendimiento de alguna de las mangueras, en las juntas de los tubos, por efecto de la cavitación. Llegado a este punto, se obtuvo el límite del intervalo de trabajo.

La siguiente prueba fue determinar el flujo real de trabajo, el cual puede ser diferente al marcado por el equipo de bombeo. Para lograr esto, se programó la bomba peristáltica para suministrar 500 mL/min. Hasta que fuera estable, se colocó una probeta a la salida del foto-reactor, y con ayuda de un cronómetro, se tomaron

lecturas del volumen de salida cada 30 segundos. Con los datos de volumen y tiempo se determinó el flujo real. Este ensayo fue realizado por triplicado, empleando diferentes flujos: 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1300 y 1500 mL/min. Con los datos obtenidos, se obtuvo una gráfica de flujo calculado vs flujo programado.

Posteriormente, se determinó el tiempo de residencia, el cual debe ser inversamente proporcional al flujo, es decir, a mayor flujo, menor es el tiempo de residencia. En este ensayo se programó la bomba peristáltica para entregar agua destilada, sostenido en 500 mL/min. La bomba fue accionada, y una vez que el flujo fue estable, se dejó pasar aire a través de la manguera de entrada. Una vez hecho esto, y con ayuda de un cronómetro, se tomó el tiempo desde que apareció la primera burbuja de aire en la entrada del reactor, hasta que ésta llegó a la salida del mismo. Estos ensayos se realizaron por triplicado, con valores de 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1300 y 1500 mL/min. Con los datos obtenidos, se construyó el gráfico de relación entre el tiempo de residencia y flujo programado.

El volumen efectivo del reactor se determinó mediante tres métodos

- a) El flujo volumétrico promedio obtenido fue multiplicado por el tiempo de residencia, ambos medidos experimentalmente.
- b) Con una probeta, se midió el volumen de agua contenido en el reactor totalmente lleno.
- c) Determinación del volumen geométrico, empleando las medidas de diámetro y longitud de los tubos y tramos de manguera que constituyen al foto-reactor.

Como parte de las pruebas hidrodinámicas, se realizó el cálculo del número de Reynolds (Re) para conocer los perfiles de velocidad, y de esta manera conocer el régimen de flujo, ya sea laminar o turbulento.

2.2.2. Pruebas de remoción de agentes contaminantes en agua

Una vez realizadas las pruebas que sirvieran para conocer el intervalo de trabajo del sistema de reacción en continuo, se procedió a realizar pruebas de degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos en agua. Para ello, se inició

seleccionando a las sustancias de trabajo, así como los materiales fotocatalíticos para realizar tal labor. Los fotocatalizadores elegidos para estas pruebas han sido previamente sintetizados y caracterizados en el grupo de trabajo de Laboratorio de Nanotecnología Ambiental del ICAT, a excepción del TiO_2 P25. Los materiales probados fueron: a) TiO_2 P25, b) la heteroestructura $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ y, c) las microesferas de BiOI. Todos los materiales fueron manejados en forma de polvo. En cada uno de los ensayos de actividad fotocatalítica se realizó un acondicionamiento del foto-reactor, el cual consistió de: a) un lavado con agua tridestilada, b) una pre-carga de la solución del contaminante probado y, c) la carga del foto-reactor con la suspensión del fotocatalizador. En una prueba típica de actividad fotocatalítica se siguieron estos pasos metodológicos:

- a) **Preparación de la solución del contaminante.** Las moléculas modelo seleccionadas para este trabajo fueron los antibióticos ciprofloxacino (sal hidroclicórica) y sulfametoxazol. La solución de trabajo se preparó con una concentración inicial de 30 mg/L, a un volumen de 1000 mL. Los compuestos seleccionados fueron evaluados tanto por separado, como en una mezcla de concentración aditiva. Las soluciones se prepararon, inicialmente, empleando agua tridestilada, mientras que, en la etapa final del experimento se empleó agua potable como solvente. Debido a la limitada solubilidad de sulfametoxazol, un paso previo de ultrasonificación tuvo que ser realizado al preparar la solución de este compuesto.
- b) Una vez preparada la solución, se procedió a colocarla en el vaso de precipitados de 1 L de capacidad, ubicado junto al foto-reactor. Con ayuda de un agitador magnético, se logró la dispersión de 500 mg del material fotocatalítico en la solución.
- c) Toda vez que el fotocatalizador se encontraba en dispersión, se procedió a encender la bomba peristáltica para iniciar el proceso de fotocátalisis en continuo.

Las pruebas de actividad fotocatalítica se dividieron en tres etapas, las cuales se evaluaron de manera individual: a) fotólisis, b) adsorción del contaminante disuelto

en la superficie del fotocatalizador y, c) proceso de fotocátalisis. El primer ensayo fue realizado sin fotocatalizador, mientras que el segundo y tercero precisaron de la presencia del fotocatalizador. En todos los casos, se empleó el mismo flujo volumétrico y la misma cantidad de fotocatalizador para las pruebas de adsorción y de fotocátalisis.

2.2.2.1. Fotólisis

En estos ensayos se evaluó la degradación de los agentes contaminantes disueltos empleado solamente luz. Para ello, cuatro lámparas fueron colocadas en los carretes centrales del foto-reactor (Figura 2.3). Las fuentes lumínicas empleadas fueron de luz negra ($\lambda = 365 \text{ nm}$) y luz visible ($\lambda = 380\text{-}800 \text{ nm}$).

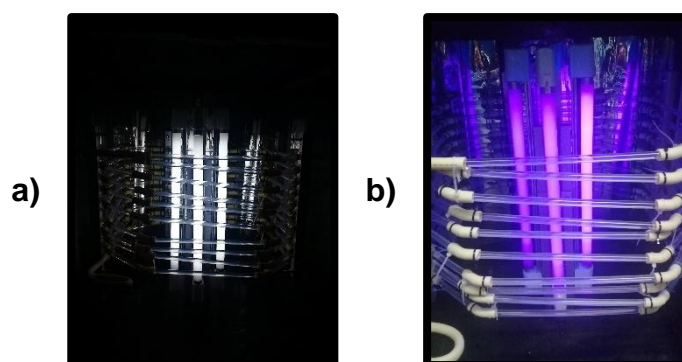


Figura 2.3. Foto-reactor durante el proceso de fotólisis con luz visible (a) y luz negra (b)

La solución del agente contaminante fue bombeada a través del reactor, empleando un flujo de 1000 mL/min, y se tomó una muestra inicial de 2 mL, la cual se colocó en un vial de cromatografía de líquidos. Una vez hecho esto, se encendieron las lámparas y se inició la foto-reacción, la cual se llevó a cabo durante 5 horas, tomando muestras tras 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 240 y 300 minutos de irradiación. Todas las muestras se colocaron en viales de cromatografía de 2 mL color ámbar.

2.2.2.2. Adsorción y fotocátalisis

Para la evaluación de los procesos de adsorción y fotocátalisis se emplearon 500 mg de cada material fotocatalítico (Figura 2.4). Antes de agregar el material sólido, se tomó una muestra inicial de la disolución la cuál fue etiquetada como muestra α_1 , y fue colocada en un vial de cromatografía de líquidos. El agitador magnético fue

encendido tras la adición del fotocatalizador, y se suministró agitación durante media hora, posteriormente, se tomó la muestra α_2 , con una jeringa. La muestra tomada fue filtrada empleando una membrana de nylon de 0.22 micras de tamaño de poro. Una vez hecho esto, se accionó la bomba peristáltica para introducir la suspensión en la cámara de reacción. Una vez que se llenó el volumen efectivo del foto-reactor con la suspensión se encendieron las lámparas, y entonces se tomaron muestras tras 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 240 y 300 minutos de irradiación. Todas las muestras fueron filtradas con las membranas de nylon de 0.22 micras de diámetro de poro, y se colocaron en viales de cromatografía de líquidos de 2 mL. Las pruebas de fotocátalisis se llevaron a cabo empleando luz visible y luz negra, en ensayos separados, y empleando a las moléculas de prueba ciprofloxacino y sulfametoxazol.

Para la realización de las pruebas de adsorción de las moléculas modelo en la superficie de los fotocatalizadores probados se siguieron los mismos pasos metodológicos, omitiendo el encendido de las lámparas para evitar que ocurriera el proceso de fotocátalisis.

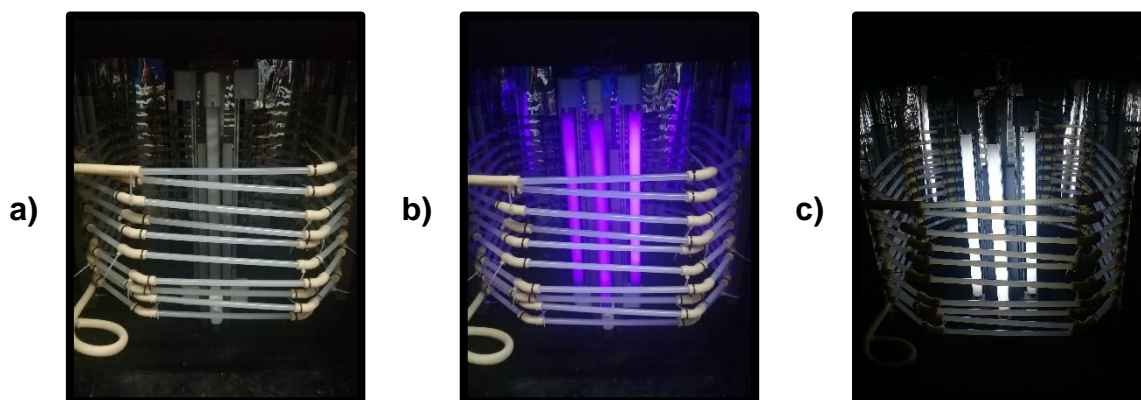


Figura 2.4. Sistema de reacción en continuo durante las pruebas de adsorción (a) y fotocátalisis con luz negra (b) y luz visible (c)

2.2.3. Optimización de condiciones de operación del foto-reactor

La optimización de las condiciones de reacción inició por probar diferentes materiales fotocatalíticos (TiO_2 P25, $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ y BiOI) con dos tipos de luz (luz negra y luz UV-A/visible). Tras la realización de estas pruebas se eligieron aquellas condiciones que resultaran con la mayor remoción fotocatalítica de ciprofloxacino y

sulfametoxazol. Posteriormente se procedió a evaluar el efecto que tienen la carga del fotocatalizador y el flujo volumétrico sobre la tasa de remoción de cada antibiótico.

Para estas pruebas se realizaron los mismos pasos previamente explicados, empleando tres diferentes cargas del fotocatalizador (0.25, 0.5 y 1 g/L) y tres diferentes flujos volumétricos (700, 1000, 1300 ml/min). Para estos ensayos se tomaron muestras de agua tras 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 420 y 480 minutos de irradiación, así como al inicio de los ensayos fotocatalíticos (antes de encender la fuente lumínica).

Por último, se llevaron a cabo dos pruebas más para cada compuesto. El primer ensayo se realizó durante 24 horas, empleando las condiciones que presentaron los mejores resultados. La segunda prueba se realizó empleando agua potable, con el fin de conocer el efecto que tiene trabajar con una mezcla compleja en la tasa de remoción de cada compuesto.

2.2.4. Operación del reactor por lotes

Con el fin de conocer las diferencias en la eficiencia de remoción del foto-reactor en continuo con lo obtenido en ensayos del reactos por lotes, se realizaron pruebas de actividad fotocatalítica empleando un reactor fotocatalítico en lote. En un ensayo típico, se prepararon soluciones de 30 mg/L de cada compuesto, por separado y conjuntamente. A continuación, se colocaron 250 mL de la solución en un reactor en lote de vidrio (Figura 2.5), acoplado a un sistema de recirculación para mantener la temperatura de la reacción en 25°C. Entonces, 125 mg del fotocatalizador probado fueron vertidos en la solución, la cual se agitó vigorosamente durante 30 min, empleando un agitador magnético. Este lapso fue dado para establecer el equilibrio de adsorción-desorción de la molécula en la superficie del fotocatalizador. Una muestra inicial fue tomada con una jeringa antes de encender la fuente lumínica. La muestra fue entonces filtrada a través de una membrana de nylon de 0.22 micras de diámetro de poro, y recibida en un vial de cromatografía de líquidos de 2 mL de capacidad. Entonces, se encendió la fuente lumínica para iniciar la foto-reacción. Muestras de 2 mL fueron tomadas a lo largo de la reacción, tras 5, 10, 15,

30, 45, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 480, 540, 600, 660, 720 y 1440 min de irradiación. Todas las muestras fueron filtradas como se mencionó previamente.

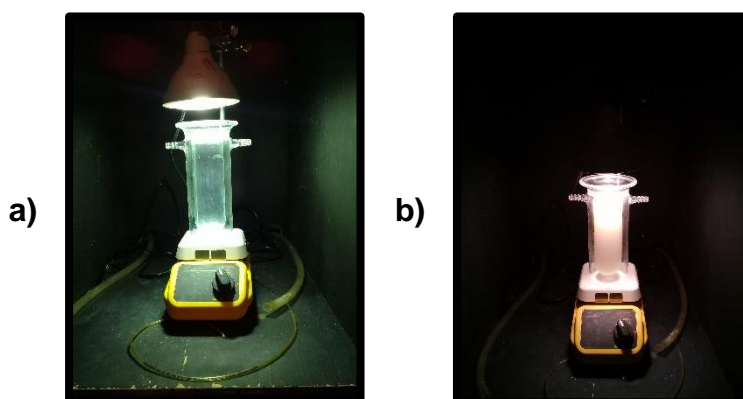


Figura 2.5. Reactor por lotes empleado en los ensayos de fotólisis (a) y fotocatalisis (b)

2.3. Análisis de las muestras por HPLC-MS/QqQ

Para llevar a cabo el análisis de las muestras que se obtuvieron en las pruebas de fotólisis, adsorción y fotocatalisis se empleó un equipo de cromatografía de líquidos de alta eficiencia (*Agilent Technologies Infinity, 1200*) acoplado a un espectrómetro de masas de triple cuadrupolo (*Agilent Technologies, 6420*). Para lograr la identificación y cuantificación de los compuestos objetivo, se optimizaron algunos parámetros de medición, siguiendo la metodología que se describe en los siguientes apartados.

2.3.1. Identificación de compuestos y optimización de los parámetros de espectrometría de masas

En primer lugar, se preparó una disolución de 200 ppm de los compuestos ciprofloxacino y sulfametoxazol. A partir de estas soluciones, se preparó una disolución de 10 mg/L, en metanol. La solución preparada fue analizada en el modo *SCAN* del espectrómetro de masas. A partir de esta medición se obtuvieron los iones moleculares de cada compuesto, así como los iones producidos por la descomposición de la molécula en el espectrómetro de masas, mostrado en el Anexo 1.

Una vez realizado este análisis, se procedió a realizar el análisis en el modo de Monitoreo de Ion Simple (*SIM*, por sus siglas en inglés), el cual se configuró con los

iones más abundantes previamente encontrados en el modo *SCAN*. En el espectrómetro de masas se encontraron a los iones de identificación y confirmación para cada compuesto.

La optimización de tres parámetros del espectrómetro de masas se realizó para obtener la mayor área de pico cromatográfico por ion. Los parámetros optimizados fueron: a) voltaje del fragmentador, b) *dwell* y, c) la energía de colisión, empleando para ello el modo de Monitoreo de Reacción Múltiple (MRM, por sus siglas en inglés). Para realizar la optimización de cada parámetro se realizaron varias repeticiones, además se empleó un diseño de experimentos bloqueado, en el cual se varió cada parámetro, fijando las otras variables. Inicialmente se fijaron a los valores de *dwell* y la energía de colisión, mientras se varió el voltaje del fragmentador desde 60 hasta 100 V, con una rampa de 5 V. Una vez obtenido el mayor valor de área bajo la curva se realizó el mismo procedimiento para los parámetros *dwell*, al variarlo desde 50 hasta 300 V, con un cambio de 50 V. Por último, se obtuvo el valor óptimo de energía de colisión, probando en un intervalo de 3 a 21 eV, con una rampa de 3 eV. Para todos los parámetros, se tomaron como valores óptimos aquellos que proporcionaron los picos con mayor área bajo la curva, cuyos valores se encuentran reportados en el Anexo 1.

2.3.2. Curva de calibración

Para obtener el valor de las concentraciones de las pruebas de degradación, se realizó una curva de calibración para tener la relación de las concentraciones con las áreas registradas por el equipo, misma que sirvió para determinar los límites de detección y cuantificación. A partir de una solución de 200 mg/L de cada compuesto, se obtuvieron diluciones de 1, 3, 5, 10, 15, 17, 20, 25 y 30 mg/L. Los niveles de la curva preparados fueron analizados en el cromatógrafo de líquidos acoplado al espectrómetro de masas, obteniendo la curva de calibración. Una vez obtenidas las curvas de calibración reportadas en los Anexos 2 y 3 para ciprofloxacino y sulfametoxazol respectivamente, se analizaron las muestras obtenidas en los experimentos de degradación fotocatalítica en el foto-reactor en continuo.

Capítulo 3. Resultados

3.1. Construcción del foto-reactor tubular

3.1.1. Diseño y materiales de construcción

Para la construcción del foto-reactor fue necesario desarrollar un diseño y conseguir los materiales apropiados. Para el diseño del foto-reactor se inició con la propuesta de la cámara de reacción, en donde se colocaría el reactor tubular y las fuentes lumínicas (Figura 3.1). Esta cámara de reacción se refiere a una caja negra de madera, totalmente cerrada para evitar la entrada o salida de luz en el sistema. Otro aspecto del diseño fue el acomodo de los tubos, en forma de espiral, ubicando a las lámparas al centro y una superficie reflejante alrededor en las paredes de la cámara de reacción. La suspensión constituida por la solución del compuesto objetivo y el fotocatalizador se suministra a la cámara de reacción mediante una bomba peristáltica, y se proveería recirculación de la suspensión, por lo que la salida del reactor y la manguera que succiona a la entrada del mismo fueron colocados dentro del mismo recipiente, a un costado de la cámara de reacción.

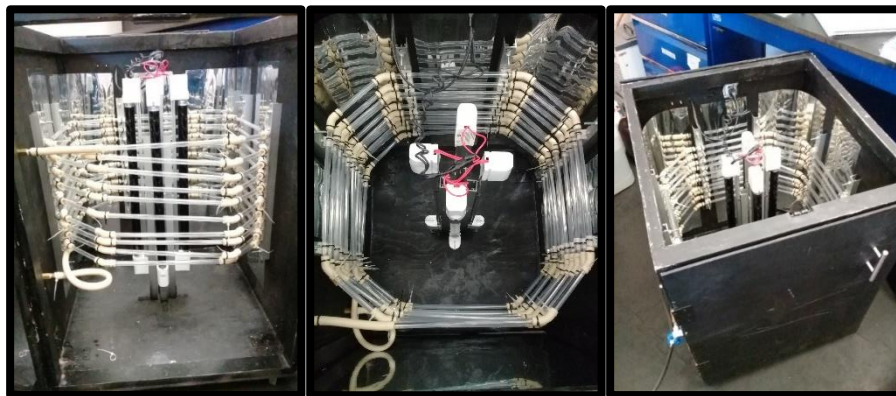


Figura 3.1. Diseño y construcción del foto-reactor

El diámetro de los tubos y la distancia de los mismos a las lámparas (es decir, el camino óptico) fueron fijados en 7.5 mm y 20 cm, respectivamente. El diámetro de los tubos fue seleccionado como 1/2 de pulgada por dos motivos.

- a) Para lograr una alta penetrabilidad de la luz hacia el centro del tubo, aun empleando altas cargas del material fotocatalítico. En experimentos previos realizados en reactores discontinuos (Hernández, 2017; Martínez, 2017), se

han encontrado cargas óptimas de fotocatalizador de 0.5 g/L, lo cual implica una elevada densidad óptica, haciendo necesario emplear un diámetro reducido en la tubería.

- b) Un reducido diámetro de tubería incrementa la velocidad de la suspensión a través del reactor tubular, facilitando la obtención de un régimen de flujo turbulento.

El camino óptico entre las lámparas y los tubos del reactor fue seleccionado con fines prácticos, pues esta distancia es la mínima apropiada para realizar el cambio de las lámparas y el desmantelamiento de los tubos para su limpieza y mantenimiento.

Para este trabajo se plantearon cuatro opciones en la selección del material de fabricación de los tubos, como los fluoropolímeros, los materiales acrílicos, los materiales de vidrio y el cuarzo. Para esta selección se consideraron aspectos como la resistencia a la foto-corrosión (ocasionada por la luz y por la continua generación de especies reactivas de oxígeno), la transmisividad de la luz UV y visible, y los costos de adquisición y construcción. Los materiales de vidrio debían contar con un bajo contenido en hierro para evitar la absorción de radiación UV, razón por la cual no fue posible usar material borosilicato. Por otra parte, los tubos de cuarzo no fueron empleados debido a que su uso haría costoso la construcción del sistema de reacción. De los materiales restantes, se seleccionó el acrílico, debido a su resistencia tras largas horas de exposición a luz ultravioleta, así como su facilidad de limpieza y bajo costo. En el caso de la superficie reflejante, se empleó aluminio para tal objetivo. Este material fue seleccionado a partir de dos parámetros: a) la capacidad de reflectancia en las regiones UV-A y visible del espectro electromagnético y, b) el costo. El aluminio refleja cerca del 90% de la luz en tales longitudes de onda, tal y como se muestra en la Figura 1.16.

Con el fin de obtener los costos de construcción y operación del sistema de reacción propuesto, las Tablas 3.1 y 3.2 muestran los costos asociados con la operación del sistema de reacción y la síntesis de los materiales fotocatalíticos.

Tabla 3.1. Costos de construcción del foto-reactor

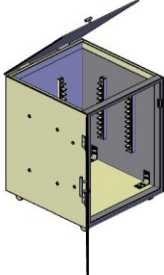
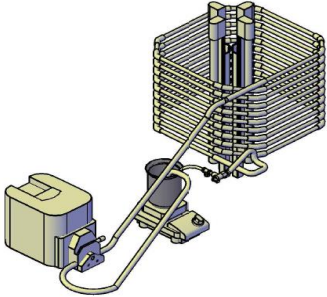
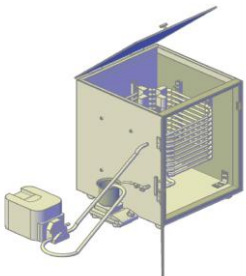
Característica	Costos
Materiales de construcción	\$ 963.59
Cámara de reacción 	\$ 3,691.58
Reactor y accesorios 	\$ 92,243.35
COSTO TOTAL 	\$ 96 898.52

Tabla 3.2 Costos aproximados para la síntesis de los fotocatalizadores seleccionados para este trabajo

Fotocatalizador	Costo de foto catalizador (pesos/kg)
TiO ₂ Degusa P25	35,870
1.15% Ag ₂ O/TiO ₂	38,661
BiOI	16,185

3.2. Pruebas hidrodinámicas

Como se mencionó en la metodología, se realizaron pruebas para determinar los límites de operación del foto-reactor construido, trabajando con flujos en el intervalo de los 400 a los 1500 mL/min.

3.2.1. Determinación del flujo volumétrico de operación

El flujo volumétrico es una variable que influye en la operación de cualquier reactor tubular, ya que define el régimen hidráulico, pues un cambio en la densidad y la viscosidad del fluido afecta de manera casi despreciable al cálculo del número de Reynolds. Así mismo, el flujo volumétrico se relaciona directamente con el tiempo de residencia. De cara a ello, conocer el valor real del flujo suministrado al reactor tubular fue fundamental y, considerando que los equipos que operan de forma automática tienen un porcentaje de error, se procedió a calcular el flujo real con diferentes valores de flujo programado. Para lograr esto, se midió el volumen acumulado en el reactor durante 30 segundos para diferentes valores. La Tabla 3.3 muestra el volumen medido en el reactor, y el flujo calculado para cada uno de los flujos volumétricos probados.

Tabla 3.3. Mediciones de flujo programado contra el flujo calculado

Flujo programado	Volumen medido (mL)				Flujo calculado	Error
(mL/min)	Medición 1	Medición 2	Medición 3	Promedio	(mL/min)	%
700	325	314	314	317.67	635	9.29
800	424	406.5	411	413.83	827	3.38
900	437.5	437	439	437.83	875	2.78
1000	457.5	461.5	457	458.67	917	8.30
1100	451	446	451	449.33	898	18.36
1200	471	473	467	470.33	940	21.67
1300	503	503	501	502.33	1004	22.77
1500	581.5	581.5	583	582.00	1164	22.40

Se puede observar en la tabla cierta afinidad numérica entre los flujos programados y los reales cuando se emplearon valores de 1000 mL/min o menores. En contraste, el valor del error incrementó cuando se emplearon valores por encima de los 1100 mL/min. Como se mencionó previamente, fue imposible evaluar flujos programados por arriba de los 1500 mL/min, debido a que se comenzó a experimentar cavitación

en el sistema, lo cual derivó el desprendimiento de las conexiones de los tubos con los tramos de manguera.

Como se puede apreciar en la Figura 3.2, no se encuentra una relación proporcional con el flujo suministrado al reactor tras incrementar el flujo programado por la bomba peristáltica. Aun así, fue posible determinar el régimen de flujo con el que se trabajó para los flujos suministrados.

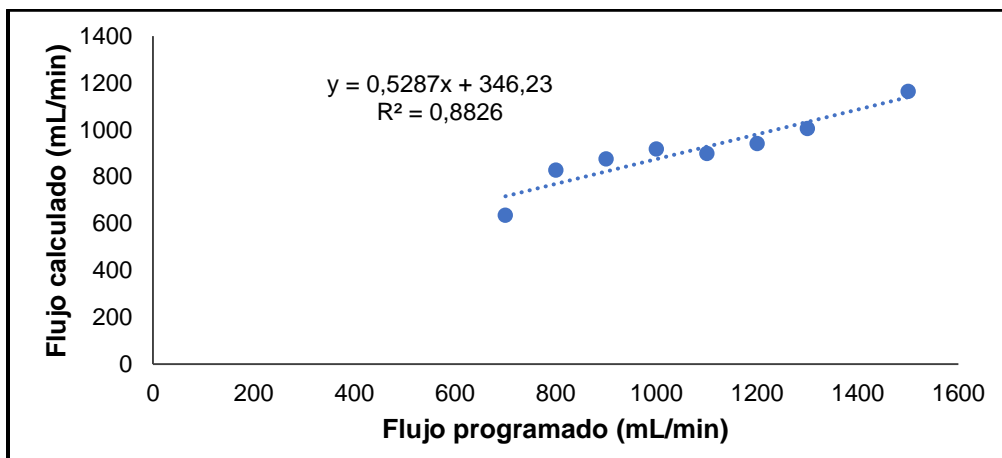


Figura 3.2. Función de la comparación entre el flujo programado vs calculado

3.2.2. Tiempo de residencia

La Tabla 3.4 muestra los tiempos de residencia obtenidos en tres mediciones independientes para diferentes valores de flujos volumétricos programados.

Tabla 3.4. Tiempos de residencia obtenidos en mediciones independientes

Flujo programado (mL/min)	Tiempo de residencia (s)			
	Medición 1	Medición 2	Medición 3	Promedio
700	63.23	62.22	62.38	62.61
800	47.29	47.09	46.95	47.11
900	44.21	44.46	44.12	44.26
1000	41.47	41.75	41.06	41.42
1100	42.24	42.1	41.81	42.05
1200	39.83	39.54	39.5	39.62
1300	36.79	37.06	36.78	36.87
1500	31.24	30.77	31.39	31.13

Efectivamente, al realizar las pruebas pertinentes, se observa en la Figura 3.3 una tendencia inversamente proporcional del tiempo de residencia al incrementar el flujo programado. El tiempo de residencia es un factor importante, debido a que está

relacionado con el tiempo que están expuestas las moléculas objetivo y el fotocatalizador a las fuentes lumínicas, por lo que fue indispensable encontrar el valor de flujo programado que resulte con el mayor tiempo de residencia.

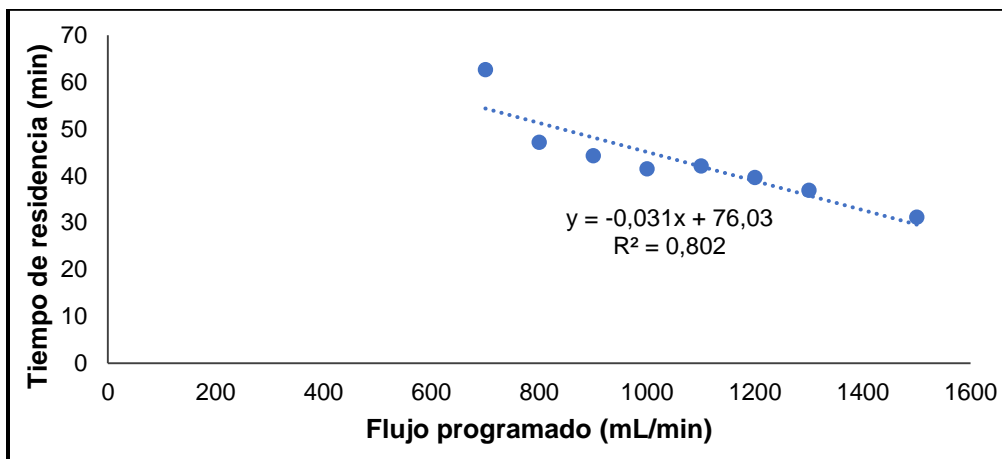


Figura 3.3. Función del tiempo de residencia al variar el flujo programado

3.2.3. Volumen del reactor

Como se mencionó previamente, el cálculo del volumen del reactor fue determinado a través de tres métodos. En la primera aproximación se empleó el producto del flujo calculado y el tiempo de residencia (Tabla 3.5).

Tabla 3.5. Cálculo del volumen del foto-reactor empleando el método 1

Flujo calculado (mL/min)	Tiempo de residencia (min)	Volumen de reactor (mL)
635.33	1.044	662
827.67	0.785	649
875.67	0.738	646
917.33	0.690	633
898.67	0.701	629
940.67	0.660	621
1004.67	0.615	617
1164	0.519	603

La segunda aproximación para determinar el volumen del foto-reactor fue midiendo, con una probeta, el volumen acumulado en el vaso de precipitados, en la manguera de entrada y, finalmente, en el reactor. La Tabla 3.6 muestra el volumen de líquido medido en cada una de las posiciones mencionadas.

Tabla 3.6. Cálculo del volumen del foto-reactor empleando el método 2

Volumen medido (mL)	
Volumen acumulado	144
Volumen manguera	184
Volumen reactor	672
Volumen total	1000

Por último, se realizó el cálculo del volumen del reactor empleando las ecuaciones de volumen de las figuras geométricas empleadas en el reactor tubular. El cálculo del volumen se dividió en dos partes, primero el volumen expuesto a la radiación, que está compuesto por dos tramos de tubos, los tubos largos de 24 cm y los tubos cortos de 9 cm. Los volúmenes de las mangueras dentro del reactor fueron sumados para obtener el volumen total del reactor. En la Tabla 3.7 se muestra el volumen del foto-reactor obtenido a partir de este método. Se observa que los valores de volumen obtenidos por estos dos últimos métodos son muy similares.

Tabla 3.7. Cálculo del volumen del foto-reactor empleando el método 3

Volumen calculado		
Longitud 1	24	cm
No. de tubos	40	
Longitud 2	9	cm
No. De tubos	39	
Espesor del tubo	0.1	cm
Diámetro externo	0.93	cm
Diámetro interno	0.73	cm
Volumen total expuesto	548.70	mL
Manguera	2.2	cm
No.	78	
Diámetro	0.95	cm
Volumen manguera interno	121.73	mL
Volumen del reactor	670.13	mL

3.2.4. Régimen de flujo

Para determinar el régimen de flujo alcanzado en el foto-reactor se realizó el cálculo del número de Reynolds (Re), empleando la Ecuación 1.7, obteniendo diferentes valores reportados en la Tabla 3.8 con los siguientes datos:

D (diámetro del tubo) = 0.0073 m

ρ (densidad de la disolución) = 998 kg/m³

μ (viscosidad dinámica de la suspensión) = 0.001003 kg/m s

La velocidad del fluido se calculó despejando la Ecuación $v = \frac{Q}{A}$

Donde $A = \pi r^2$

$$A = 4.19 \times 10^{-5} \text{ m}^2$$

Tabla 3.8. Régimen de flujo volumétrico para diferentes valores de flujo programado

Flujo programado (mL/min)	Flujo real (m ³ /s)	Velocidad (m/s)	Re	Régimen de flujo
700	1.06×10^{-5}	0.25	1837.67	Laminar
800	1.38×10^{-5}	0.33	2393.98	Turbulento
900	1.46×10^{-5}	0.35	2532.82	Turbulento
1000	1.53×10^{-5}	0.37	2653.34	Turbulento
1100	1.50×10^{-5}	0.36	2599.35	Turbulento
1200	1.57×10^{-5}	0.37	2720.83	Turbulento
1300	1.67×10^{-5}	0.40	2905.95	Turbulento
1500	1.94×10^{-5}	0.46	3366.81	Turbulento

Con el fin de trabajar con un régimen de flujo turbulento sin dañar el sistema de reacción, se prefirió emplear flujos programados por encima de 800 mL/min, lo que equivale a 1.38×10^{-5} m³/s.

3.3 Degradación fotolítica y fotocatalítica de antibióticos en el sistema de reacción construido

En este apartado se detallan los resultados obtenidos en las pruebas de remoción de los antibióticos ciprofloxacino y sulfametoxazol en el reactor en continuo, mediante los procesos de fotólisis y fotocátalisis. Adicionalmente, se muestran las tasas de remoción de los compuestos en la fase líquida a través del proceso de adsorción en la superficie del fotocatalizador probado. Los resultados muestran las tasas de remoción y de adsorción de cada compuesto por separado. En una primera etapa, se realizaron las pruebas de fotólisis, bajo irradiación con luz visible y luz

negra. Posteriormente, se realizaron las pruebas de adsorción y fotocatalisis, empleando a los tres fotocatalizadores seleccionados (TiO_2 Degussa P25, 1.15% $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ y BiOI), reportando los resultados de remoción fotocatalítica de los compuestos, tras 4 horas de irradiación con los dos diferentes tipos de luz seleccionadas. Las pruebas se realizaron empleando un flujo volumétrico programado de 1000 mL/min, y una carga de fotocatalizador de 0.5 g/L, en el caso de la adsorción y la degradación fotocatalítica.

Una vez establecido el fotocatalizador más eficiente en la remoción de los antibióticos, se procedió a probar el impacto de la carga del fotocatalizador en la remoción de los compuestos. Para ello, se probaron tres cargas del material fotocatalítico: 0.25, 0.5 y 1 g/L. Así mismo, se evaluaron tres valores de flujo programado, los cuales fueron 700, 1000 y 1300 mL/min. Estas pruebas fueron realizadas durante 8 horas. Tras hallar las condiciones de operación del flujo y carga de fotocatalizador, se llevó a cabo una prueba de actividad durante 24 horas, con el fin de determinar si la tasa de remoción de cada compuesto comenzaba a tener un comportamiento asintótico en algún momento durante este periodo. Con los datos obtenidos en estas pruebas se calculó la cinética de reacción, así como el volumen necesario del foto-reactor.

Tras la obtención de las condiciones de operación de actividad fotocatalítica, se llevó a cabo una prueba de remoción con: a) agua potable y, b) concentración de los antibióticos más baja (en niveles de $\mu\text{g}/\text{L}$). Estas pruebas fueron realizadas con el fin de comprobar si los compuestos disueltos en el agua potable ejercían un efecto en la actividad fotocatalítica.

Para finalizar este trabajo, se compararon las tasas de remoción de los antibióticos observadas en el foto-reactor en continuo, con lo obtenido en ensayos en lote. Para ello, se realizaron dos ensayos empleando un reactor en lote de 250 mL de capacidad, como se mostró en la sección de metodología.

3.3.1. Ciprofloxacino

Las pruebas del tipo de radiación y fotocatalizadores se realizaron con un flujo programado de 1000 ml/min (debido a que es un valor intermedio dentro de nuestro intervalo de trabajo) y con una concentración de fotocatalizador de 0.5 g/L. Además, cabe resaltar que todas las gráficas contienen la adsorción inicial (antes de iniciar la fotoreacción), mientras que en la tabla de resumen contiene, por un lado, los porcentajes que se deben a la adsorción inicial y, por el otro, los porcentajes que se deben únicamente a la foto-reacción, es decir, sin considerar la adsorción inicial.

3.3.1.1. Remoción de ciprofloxacino empleando tres materiales fotocatalíticos

En la Figura 3.4 se muestran las cinéticas de remoción del antibiótico ciprofloxacino por fotólisis, empleando tanto luz negra (UV-A), como luz visible (vis). La degradación del compuesto fue mínima, de acuerdo con los análisis realizados por cromatografía de líquidos, mostrando conversiones promedio de 8.28% al emplear luz negra (UV-A) y de 18.39% cuando se probó luz visible proveniente de lámparas de halógeno ($\lambda = 380-800$ nm).

En el caso del proceso de adsorción sobre el material TiO_2 , éste se evaluó durante el mismo tiempo de reacción que la fotocatalisis, pero sin encender la fuente lumínica. La Figura 3.4 muestra una tasa máxima del 20% de adsorción, la cual se alcanza tras el contacto entre la molécula de ciprofloxacino y el semiconductor. Posteriormente, la masa adsorbida en el TiO_2 parece variar, tras 150 minutos de contacto, lo cual probablemente esté dando un proceso de desorción del compuesto, pues la concentración de este comenzó a incrementar en la fase líquida hasta finalizar el proceso.

En el proceso de fotocatalisis, el cual incluye tanto a la remoción fotocatalítica como a la adsorción/desorción, se observaron valores de remoción de 94.86% y de 72.50% al emplear luz UV-A y luz visible, respectivamente. La mayor tasa de remoción fue obtenida al emplear luz negra como fuente lumínica, lo cual es esperado, dado la baja energía de los fotones presentes en la luz visible. Es importante recordar el valor de banda prohibida (o de energía de activación) del TiO_2 Degussa P25, 3.2 eV, lo cual corresponde a longitudes de onda cercanas o menores

a los 380 nm. Por esta razón, la luz negra logró una mayor activación del semiconductor, al contener un mayor número de fotones con valores energéticos similares a los de la activación del fotocatalizador.

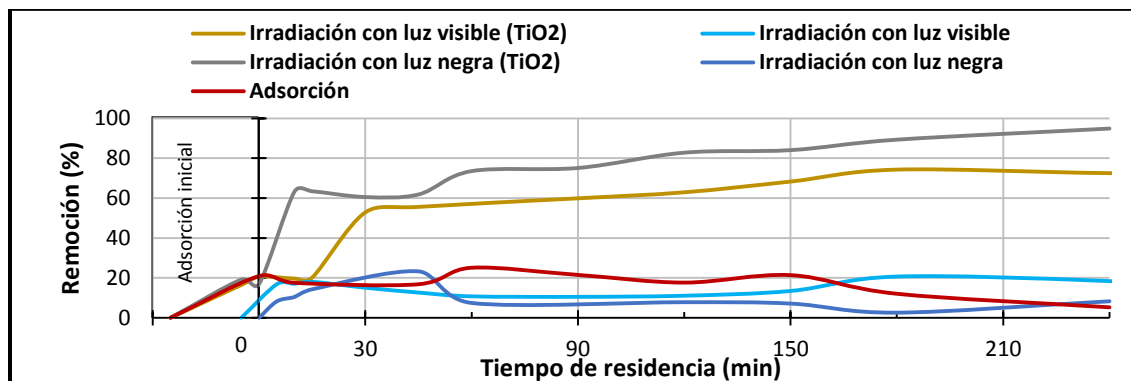


Figura 3.4. Remoción de 30 ppm de ciprofloxacino por fotólisis y empleando 0.5 g de TiO₂ como fotocatalizador a T_{amb}

Así mismo, vale la pena señalar la activación del material fotocatalítico al emplear luz visible, con un bajo contenido de fotones de alta energía, pues esto implica que éste es capaz de sacar provecho de ínfimas cantidades de fotones aprovechables, para foto-activarse. Es posible decir entonces que el TiO₂ cuenta con una importante eficiencia fotónica, aun al ser irradiado con luz visible.

Al probar al material 1.15% Ag₂O/TiO₂ se observó nuevamente una baja tasa de adsorción (Figura 3.5), la cual osciló a lo largo del experimento. Interesantemente, dos diferencias fueron detectadas al probar a este material. Por un lado, la tasa máxima de adsorción fue del 16.36%, menor al 20% logrado con el TiO₂ sin modificar. Por el otro lado, se observó una menor caída en la adsorción a lo largo del ensayo, más aún, la adsorción incrementa a partir de los 90 minutos, y hasta los 180, sugiriendo un proceso de re-adsorción de la molécula. Estas diferencias en el comportamiento de adsorción son seguramente debidas a la presencia superficial de las nanopartículas de Ag₂O distribuidas en la superficie del TiO₂. Las partículas del óxido de plata ocupan sitios activos de adsorción en la superficie del óxido de titanio disminuyendo la máxima tasa de adsorción. Posteriormente, la molécula de ciprofloxacino se desorbe, por lo que este cambio puede ser de naturaleza química por la reducción del material. Algo similar fue notado por Hernández (2017), donde

las nanopartículas de Ag_2O pueden cambiar a lo largo del tiempo, debido a la reducción de la plata, obteniendo superficies de Ag^0 . Debido a que la plata no presenta actividad fotocatalítica, se observa el mismo comportamiento que si estuviese únicamente el TiO_2 sin modificar.

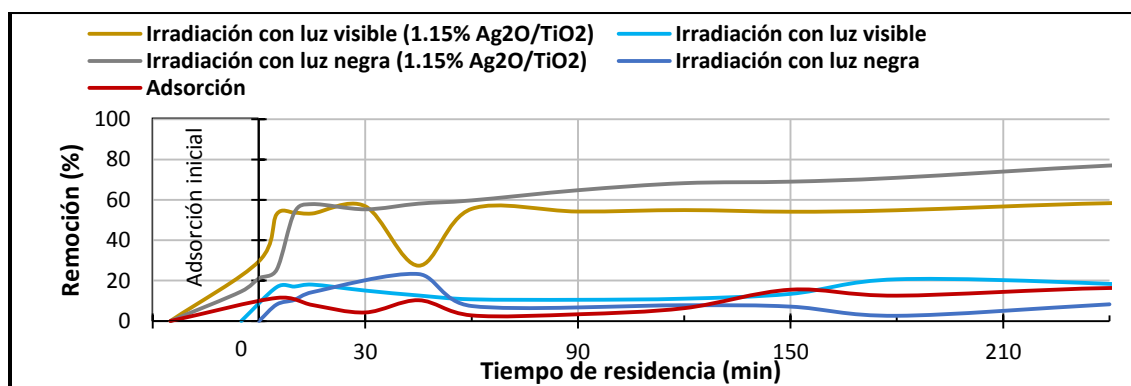


Figura 3.5. Remoción de 30 ppm de ciprofloxacino por fotólisis y empleando 0.5 g de 1.15 % $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ como fotocatalizador a T_{amb}

En lo que respecta al proceso de fotocatalisis, menores tasas de remoción fueron obtenidas con 77.06 y 58.41% al emplear luz negra y luz visible, respectivamente. Nuevamente, se obtuvo una mayor eficiencia de remoción al emplear la luz de mayor energía, aun cuando las nanopartículas de Ag_2O , decorando la superficie del TiO_2 son altamente foto-reactivas en el espectro de luz visible. Este comportamiento halla su explicación en tres factores: a) por un lado, la carga de Ag_2O es muy pequeña (1.15 % en peso) por lo que la activación del material compuesto estará dada por el semiconductor más abundante, es decir, el TiO_2 , b) la baja adsorción del antibiótico en la superficie del fotocatalizador tuvo como resultado muy poco contacto entre el compuesto orgánico y las especies reactivas de oxígeno formadas, resultando en una baja degradación y, c) la irradiación prolongada de las nanopartículas de Ag_2O pudieron resultar en su foto-reducción hacia Ag^0 , o en este mismo tenor, la plata pudo haber ionizado y migrar hacia la solución en forma de Ag^+ . En todo caso, las tasas de remoción por fotocatalisis resultaron ser mejores que aquello obtenido por el proceso fotolítico. Las tasas de remoción por fotocatalisis obtenidas al emplear a los materiales semiconductores probados, y su

comparación con la degradación alcanzada en el proceso de fotólisis con luz UV y luz visible se muestra en las Figuras del Anexo 4.

Al probar al material 3D BiOI, el cual tiene una presentación de microesferas, se observó la más elevada tasa de adsorción para los tres materiales, la cual fue de 57.11% (Figura 3.6). Este valor se obtuvo tras el contacto entre la molécula y el material sólido, sin que se observara una variación en el mismo hasta concluido el experimento. El Anexo 4 muestra las cinéticas de adsorción de ciprofloxacino en la superficie de los tres materiales fotocatalíticos probados. Estudios previos (Martínez, 2017) muestran un área superficial del material BiOI de $67 \text{ m}^2/\text{g}$, mayor al del TiO_2 , así como una estructura porosa, en la cual existe una gran cantidad de mesoporos como se muestra en el Anexo 6. Cuando se probó la eficiencia fotocatalítica, se observó una incipiente actividad, la cual llegó a valores muy cercanos al 59.52%, al emplear luz negra, posterior a los 60 minutos, la tasa de degradación no incrementó (Figura 3.6). Esto puede deberse a que los sub-productos generados por la degradación del ciprofloxacino fueron adsorbidos en la superficie del fotocatalizador, ocupando sitios activos de adsorción, lo cual impidió una mayor adherencia de la molécula en la superficie del material fotocatalizador, aun después de la degradación de la molécula objetivo.

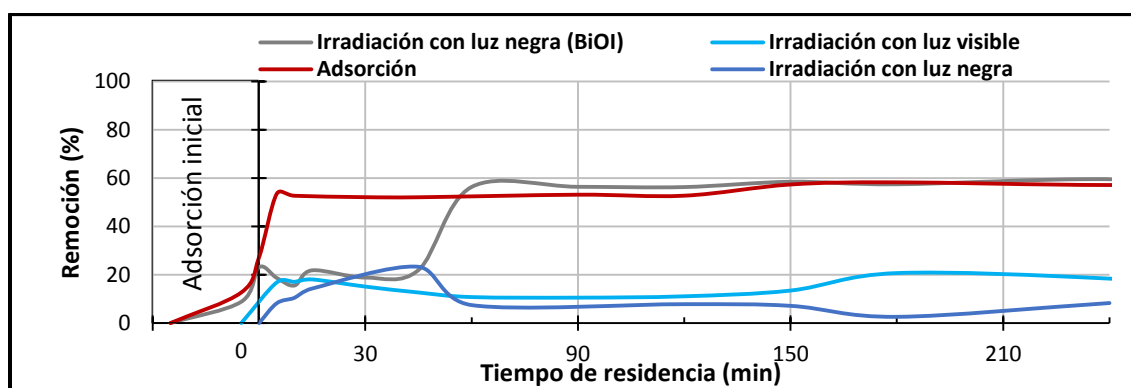


Figura 3.6. Remoción de 30 ppm de ciprofloxacino por fotólisis y empleando 0.5 g de BiOI como fotocatalizador a T_{amb}

Debido a las bajas tasas de remoción obtenidas con luz negra, se decidió no explorar el comportamiento del sistema con luz visible. No obstante lo anterior, las

tasas de remoción obtenidas por fotocátalisis y adsorción fueron mayores a lo alcanzado en el proceso de fotólisis.

En la Tabla 3.9 se muestra un resumen de los resultados emanados de las pruebas de remoción de ciprofloxacino a través de los procesos de adsorción, fotólisis y fotocátalisis. En esta misma Tabla se hace una diferenciación entre la adsorción inicial, es decir, aquella alcanzada antes de encender la fuente lumínica en las pruebas de fotocátalisis y la remoción total alcanzada al final del ensayo mediante fotocátalisis.

Tabla 3.9. Resumen de tasas de remoción alcanzadas para ciprofloxacino en ensayos de fotólisis, adsorción y fotocátalisis

Proceso evaluado	Adsorción inicial (%)	Remoción (%)
Fotólisis (UV)	0	8.28
Fotólisis (vis)	0	18.39
Adsorción (TiO ₂)	20.91	0
Fotocátalisis (TiO ₂ -UV)	16.90	93.81
Fotocátalisis (TiO ₂ -vis)	20.62	64.91
Adsorción (1.15% Ag ₂ O)	16.36	0
Fotocátalisis (1.15% Ag ₂ O-UV)	21.19	76.43
Fotocátalisis (1.15% Ag ₂ O-vis)	29.68	41.79
Adsorción (BiOI)	58.21	0
Fotocátalisis (BiOI-UV)	23.12	43.34

Dado que en las pruebas de fotólisis no se proveyó con material fotocatalítico sólido, la adsorción inicial fue cero. Por otro lado, en los ensayos de adsorción sin el suministro de luz, se reporta la adsorción alcanzada a los 30 min de contacto (tiempo dado para alcanzar el equilibrio de adsorción en los ensayos de fotocátalisis), así como al final del ensayo.

De cara a esta información, es posible concluir que el suministro de luz negra en los ensayos de remoción fotocatalítica presenta mejores resultados que el suministro de luz visible, para todos los fotocatalizadores. Para todos los materiales probados, la adsorción jugó un rol muy importante en la remoción inicial del compuesto. Ello

sugiere que la molécula es rápidamente adsorbida por el fotocatalizador y entonces degradada por las especies reactivas producidas tras la irradiación. Los materiales basados en TiO_2 resultaron ser más reactivos que el oxyoduro de bismuto. El material 1.15% $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ no es descartado completamente para futuras pruebas, ya que presentó buena actividad fotocatalítica, aunque inferior a la mostrada por el TiO_2 sin modificar. En contraste, el material BiOI fue descartado para futuros experimentos debido a su pobre actividad como fotocatalizador.

3.3.1.2. Efecto del flujo volumétrico en la degradación fotocatalítica de ciprofloxacino

Para este análisis, se trabajó con flujos programados de 700, 1000 y 1300 mL/min (Figura 3.7). Debido a ello, fue posible trabajar en regímenes de flujo tanto laminar como turbulento.

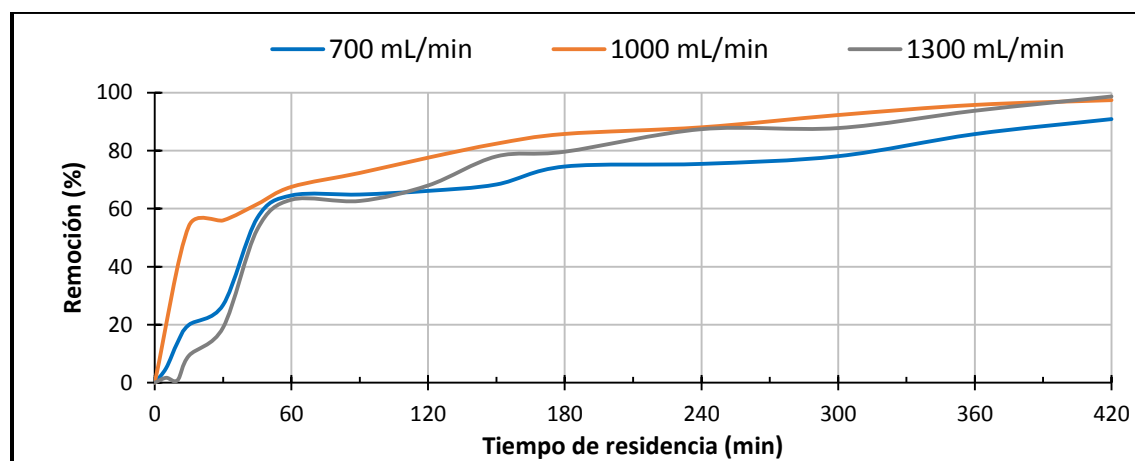


Figura 3.7. Efecto del flujo suministrado al foto-reactor en la degradación de ciprofloxacino

La velocidad de la reacción de fotocátalisis se vio favorecida ligeramente al emplear el máximo valor de flujo, logrando una eficiencia de remoción cercana al 99% tras 7 horas de irradiación con luz negra. En el caso del menor flujo, la velocidad inicial de remoción incrementa favorablemente y, después de la primera hora, la remoción es más discreta hasta la terminación del experimento. Ello pudo deberse a que el material fotocatalítico comenzó a quedarse adherido en las paredes de los tubos del foto-reactor, impidiendo el paso de la luz a través de los tubos. Por el otro lado, la pérdida de superficie de reacción en el fotocatalizador por acción de su adhesión en

las paredes del tubo llevó a la caída de la remoción de la molécula. En contraste, cuando fue empleado un flujo de 1000 mL/min, la velocidad inicial de degradación decayó, probablemente debido al menor tiempo de residencia de la suspensión en el foto-reactor, aunque la tasa de remoción eventualmente alcanza valores superiores al 95% tras las 7 horas de reacción, seguramente debido a la mejora en el mezclado de la suspensión. Al emplear mayores flujos, se llega a un régimen de flujo turbulento, en el que se evita la adherencia del fotocatalizador a la superficie de los tubos, al mismo tiempo que se incrementa el contacto entre la molécula disuelta y la superficie del fotocatalizador en cualquier punto del foto-reactor tubular.

Adicional a lo arriba mencionado, se corroboró que no es viable trabajar el sistema de reacción en un régimen de flujo laminar, pues la limpieza de los tubos al final de la reacción se complica. Por lo tanto, se decidió trabajar con el flujo de 1300 mL/min, aunque se obtuvieron tasas de remoción similares al de 1000 mL/min, se consigue un mejor mezclado de la suspensión, evitando que se adhiera el fotocatalizador a las paredes del reactor.

3.3.1.3. Efecto de la carga de fotocatalizador en la remoción de ciprofloxacino

En esta etapa del trabajo, se emplearon dos cargas de fotocatalizador adicionales a la establecida en las pruebas anteriores (0.5 g/L). Las cargas adicionales de fotocatalizador fueron de 0.25 y 1.0 g/L. La remoción del compuesto fue probada tras 420 minutos de irradiación con luz negra, como se muestra en la Figura 3.8. Al analizar dicha figura, queda claro que el incremento en la carga del fotocatalizador TiO_2 resulta en un aumento en la tasa de remoción de la molécula modelo. Este incremento es muy marcado al aumentar la carga de fotocatalizador desde 0.25 g/L a 0.5 g/L. No obstante, cuando la concentración del fotocatalizador se aumentó a 1 g/L, el aumento en la tasa de remoción fue más discreto, lo cual puede explicarse por el aumento en la densidad óptica de la suspensión.

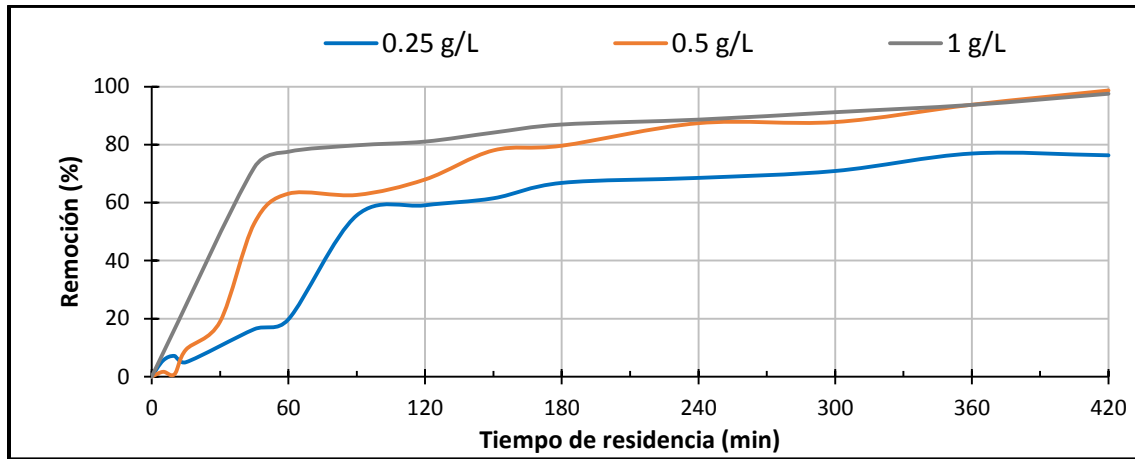


Figura 3.8. Efecto de la carga de fotocatalizador en la remoción de ciprofloxacino

Como se mencionó en los antecedentes, la carga de fotocatalizador en el sistema en continuo está directamente relacionada con el diámetro del tubo, la distancia de las lámparas y la potencia de las mismas. Primero, se puede apreciar que mientras menor es la carga de fotocatalizador, menor es la degradación, por lo que se desaprovecha la potencia de la fuente lumínica, por la baja cantidad del fotocatalizador. En este caso, se podría modificar la potencia de las lámparas o el diámetro de los tubos para observar el efecto que tiene, aunque la modificación de estas variables no es parte de los objetivos del presente trabajo. Por otro lado, tendiendo a incrementar la carga del fotocatalizador hasta 0.5 y 1 g/L fomenta la remoción. No obstante, la Figura 3.8 muestra que el incremento en la carga de degradación no lleva al aumento de la tasa de degradación de manera indefinida, comenzado a mostrar un límite con la carga de 1 g/L. Debido a la similitud de las degradaciones obtenidas con las cargas de 0.5 y 1 g/L se pensaría que la mejor carga de fotocatalizador es muy cercana a estos valores. Para fines de este trabajo, se decidió trabajar con ambas concentraciones para la determinación del tiempo de residencia pertinente para este trabajo.

3.3.1.4. Tiempo de residencia requerido para alcanzar la máxima remoción de ciprofloxacino

Como se definió en la parte anterior, las cargas de fotocatalizador empleadas con mayor porcentaje de remoción fueron 0.5 y 1 g/L. El siguiente paso fue encontrar el

tiempo en el que la reacción fotocatalítica encuentra su máxima remoción, es decir, en donde la cinética de fotocátalisis comienza a presentar un comportamiento asintótico. Es posible observar en la Figura 3.9 que la máxima tasa de remoción con la carga de 0.5 g/L, la cual fue del 95% de la masa inicial de ciprofloxacino adicionada, se observó tras 11 horas de irradiación con luz negra.

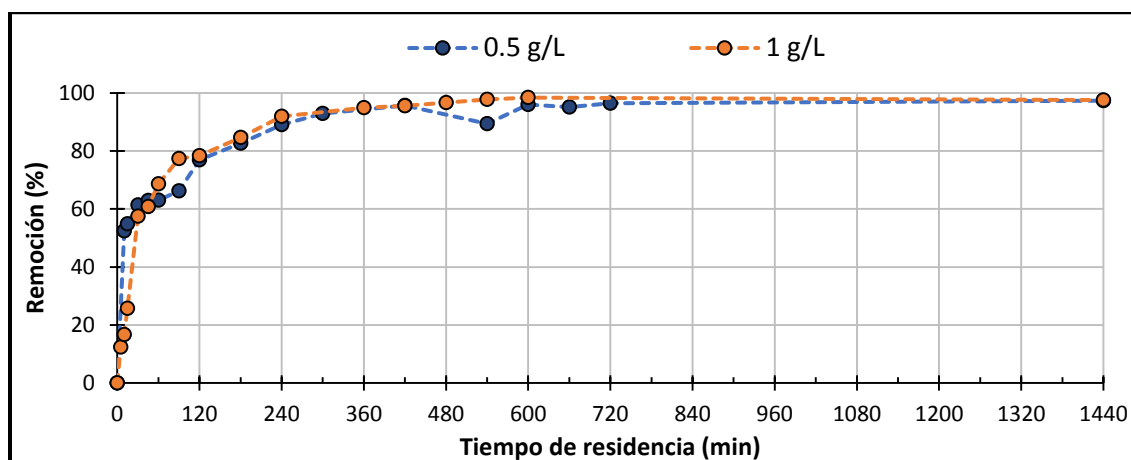


Figura 3.9. Tiempo de máxima remoción de ciprofloxacino alcanzado para dos cargas de TiO_2

De forma similar, cuando la carga del fotocatalizador TiO_2 incrementó hasta 1 g/L la estabilización en la cinética de degradación fue alcanzada en 9 horas de reacción, con 95% de remoción del antibiótico, lo cual prevaleció hasta el final de prueba de 24 horas, indicando que no hubo desorción de la molécula tras la estabilización de la cinética de degradación. Muy probablemente porque el número total de moléculas de ciprofloxacino agregado al sistema fue removido.

Para cerrar este sub-apartado, se hace la reflexión de los costos de tratamiento, pues duplicar la carga de fotocatalizador en el sistema puede suponer un incremento de los costos de operación. No obstante, disminuir la carga de fotocatalizador resulta en el uso de luz de 2 horas extra de luz aproximadamente, para lograr una alta degradación del compuesto, por lo que resulta ser más conveniente usar una carga de catalizador de 0.5 g/L pues presenta comportamiento muy similar al de 1g/L, aunque necesite estar un poco más tiempo expuesto a la fuente lumínica.

3.3.1.5. Definición del orden de reacción para la degradación fotocatalítica de ciprofloxacino

Para poder calcular el volumen del foto-reactor necesario para la remoción de ciprofloxacino, primero se llevó a cabo el análisis para determinar el orden de la reacción. Para ello, se probaron las funciones correspondientes a cada orden de reacción, graficando C_0-C , $\ln(C_0/C)$ y $1/C-1/C_0$ (en donde C_0 se refiere a la concentración inicial del compuesto y C es la concentración en cualquier tiempo de la reacción), para obtener las funciones relativas a los órdenes de reacción cero, uno y dos, respectivamente. En la Figura 3.10 se muestran las funciones de los órdenes de reacciones probados, y su correlación con los datos experimentales obtenidos.

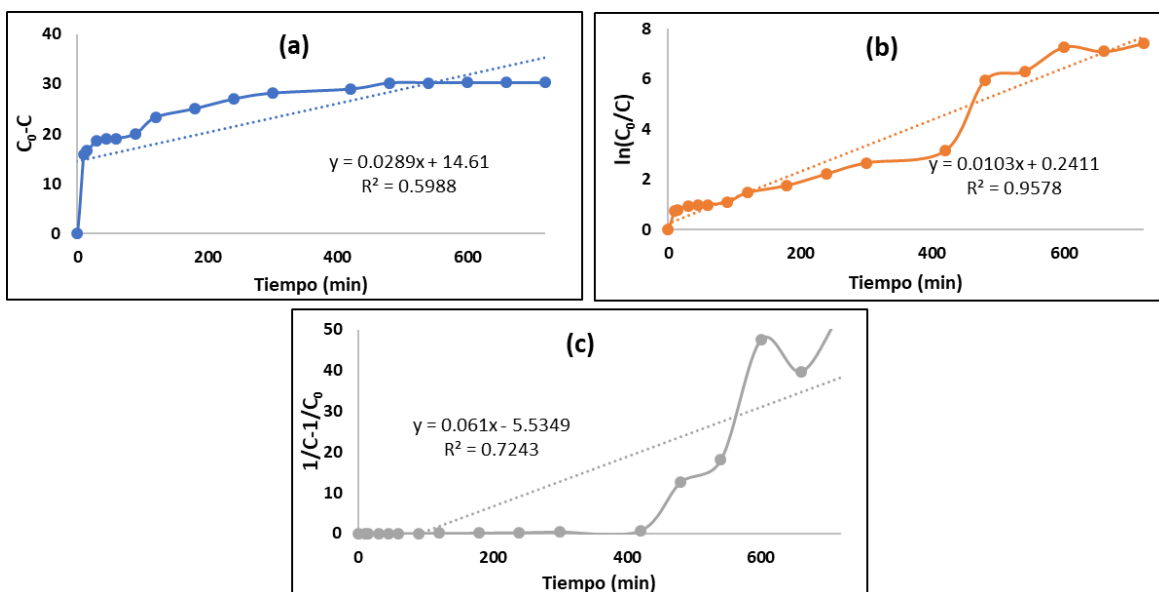


Figura 3.10. Función de la cinética de remoción fotocatalítica de ciprofloxacino, probando correlación para orden cero (a), orden uno (b) y orden dos (c)

Como puede observarse, los datos obtenidos en las pruebas de degradación fotocatalítica parecen ajustarse de mejor manera al orden de reacción uno (Figura 3.10.b), con una constante de velocidad de 0.0103 min^{-1} o 0.6180 h^{-1} . En este sentido, muchos de los estudios de fotocatálisis reportan un ajuste adecuado al primer orden (Morones *et al*, 2017), lo cual implica que la remoción de los reactivos en productos depende de solo uno de los agentes reactantes. En este sentido,

debido a la cantidad de especies reactivas producidas por el fotocatalizador, y a que la reacción química no se está llevando a cabo en un medio homogéneo, sino en un estado parcialmente homogéneo, se dice que el orden de la reacción puede ser descrito por un modelo que, aunque no es explícitamente de primer orden, sí se puede catalogar como modelo cinético de pseudo-primer orden.

3.3.1.6. Volumen del reactor requerido para la máxima degradación de ciprofloxacino

De acuerdo a la ecuación de diseño del reactor (Ecuación 1.5) y conociendo que es una reacción de primer orden, en la Tabla 3.10 se observa el tiempo de residencia requerido para la completa degradación fotocatalítica de ciprofloxacino, empleando las mejores condiciones de operación de reacción previamente halladas.

Tabla 3.10. Volumen del reactor requerido para la completa remoción de ciprofloxacino en un solo ciclo de reacción

Remoción (%)	Tiempo de residencia (h)	Volumen requerido (m ³)	No. Reactores
0	0.00	0	0
10	0.17	0.010	15
20	0.36	0.022	33
30	0.58	0.035	52
40	0.83	0.050	74
50	1.12	0.068	101
60	1.48	0.089	134
70	1.95	0.117	175
80	2.60	0.157	235
90	3.73	0.225	336
95	4.85	0.292	437
99	7.45	0.449	671
99.9	11.18	0.674	1007
99.99	14.90	0.898	1343

Dado que el reactor cuenta con un volumen dado desde su construcción, se presenta en la última columna de la Tabla 3.10 el número de unidades de reacción necesarias para alcanzar diferentes tasas de remoción. En el caso del foto-reactor propuesto, cada unidad de reacción se refiere a un ciclo de reacción, es decir, el número de reactores se refiere al número de veces que se debe recircular la suspensión para alcanzar una tasa de remoción dada. En este sentido, se puede

considerar como conveniente buscar una tasa de remoción del 99%, equivalente a cerca de 671 ciclos de recirculación. Para lograr este número de ciclos se precisa de 7.45 horas de residencia en el foto-reactor.

Para poner esta requisición de tiempo en perspectiva, muchos de los sistemas biológicos de tratamiento de agua residual ostentan tiempos de residencia de 8 horas, alcanzando altas tasas de remoción de antibióticos, como las fluoroquinolonas, menores a lo logrado en este sistema de reacción (Bañuelos, 1992). Por esta razón, cabe decir que el foto-reactor propuesto es competitivo con los sistemas biológicos de tratamiento para la remoción de ciprofloxacino.

3.3.1.7. Degradación fotocatalítica de ciprofloxacino empleando agua potable

El trabajo previamente realizado con agua tridestilada ayudó a obtener las mejores condiciones de operación del foto-reactor en continuo. Subsecuentemente, se avanzó en empleo de condiciones de reacción mediante el uso de una sustancia de mayor complejidad como el agua potable, debido a que está compuesta por iones disueltos. Adicional a ello, se empleó una concentración de ciprofloxacino mil veces por debajo a lo usado en los ensayos con agua destilada. Niveles de concentración de ciprofloxacino en intervalos de $\mu\text{g/L}$ han sido comúnmente reportados en agua residual tratada, así como en cuerpos naturales de agua contaminados con efluentes de plantas de tratamiento de agua residual (Hamjindal *et al.*, 2015; Göbel *et al.*, 2005; Muñoz *et al.*, 2009).

La Tabla 3.11 presenta la caracterización del agua potable del Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental, la cual fue empleada como mezcla en el ensayo de fotocatalisis. Sobresale la presencia de iones disueltos, monovalentes como sodio, potasio y nitrato, y otros divalentes como el calcio y magnesio. También se nota la presencia de materia orgánica carbonácea y nitrogenada, que, si bien se halla en bajas concentraciones, es relevante considerando que esta es el agua de alimentación a un laboratorio.

Tabla 3.11. Características químicas del agua potable empleada en los ensayos fotocatalíticos

Parámetro	Valor
pH	7.8 ± 0.1
Conductividad eléctrica (μS/cm)	3322
Carbono orgánico total (mg/L)	4.2 ± 0.04
Nitrógeno total (mg/L)	1.05 ± 0.02
Dureza (mg/L, CaCO ₃)	103 ± 69
Cloro libre (mg/L)	1.12 ± 0.05
Cationes (mg/L)	
Na ⁺	30.4 ± 0.3
K ⁺	5.8 ± 0.1
Ca ²⁺	19.3 ± 0.1
Mg ²⁺	21.1 ± 0.4
Aniones (mg/L)	
HCO ₃ ⁻	142.4 ± 4.5
Cl ⁻	38.3 ± 0.3
NO ₃ ⁻	29.3 ± 0.4
SO ₄ ²⁻	36.2 ± 0.1

La Figura 3.11 muestra las cinéticas de remoción de ciprofloxacino obtenidas en el foto-reactor en continuo, al emplear tanto agua tridestilada como agua potable. Se observa que las degradaciones con agua tridestilada y agua potable son muy parecidas, aun cuando en el segundo caso la concentración del compuesto es mil veces menor.

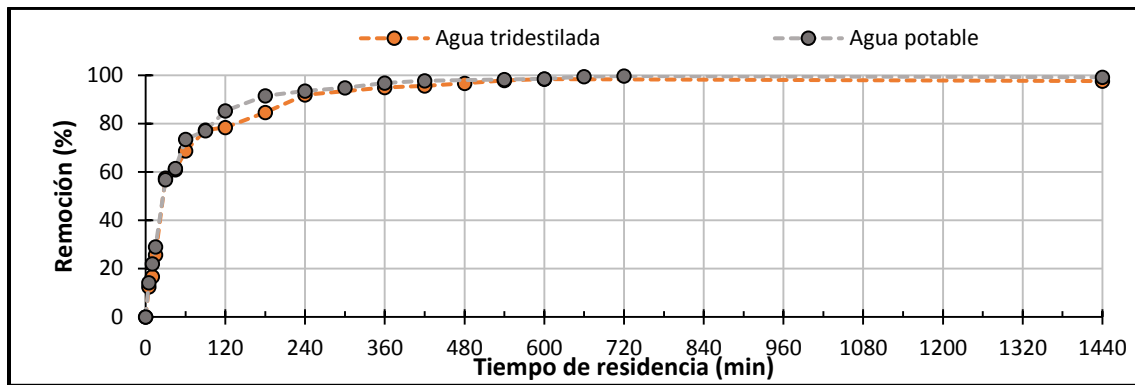
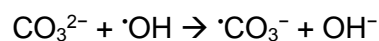
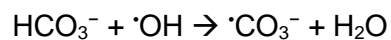


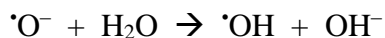
Figura 3.11. Actividad fotocatalítica del material TiO_2 para la degradación de ciprofloxacino en agua potable

Por un lado, existe cierta concentración de materia orgánica disuelta, en niveles de mg/L, lo cual es mil veces más que la concentración inicial de ciprofloxacino (50 μ g/L). Esto implica que la materia orgánica disuelta va a competir con las moléculas del antibiótico, tanto por los fotones irradiados, como por los sitios de adsorción en la superficie del fotocatalizador y por las especies reactivas de oxígeno producidas por el semiconductor. En este sentido, la incipiente carga de ciprofloxacino tiene una enorme desventaja contra la materia orgánica disuelta. Por otro lado, algunos iones disueltos pueden actuar como secuestradores de especies reactivas de oxígeno, frenando el proceso de fotocatalisis. Los iones carbonato y bicarbonato son capaces de interactuar con las especies reactivas de hidroxilo $\cdot OH$, llevando a la generación de radicales carbonato y bicarbonato activados, como se muestra en las siguientes ecuaciones (Buxton *et al.*, 1988; Guillard *et al.*, 2003):



Los radicales producidos cuentan con un potencial de oxidación mucho menor, por lo que no son capaces de oxidar a la molécula de ciprofloxacino.

En contraste con los iones carbonato y bicarbonato, los iones nitrato son capaces de generar especies $\cdot OH$ tras el proceso de fotólisis, como se muestra a continuación (Aranda, 1998).



En este sentido, se estarían gestando reacciones competitivas de producción y extinción de radicales libres $\cdot\text{OH}$ en la superficie del fotocatalizador con las especies disueltas en el agua potable. Adicionalmente, es sabido que los iones carbonato y los iones cloruro son capaces de formar cristales en la superficie del TiO_2 , llevando a la caída en su actividad fotocatalítica, proceso conocido como envenenamiento (Guillard *et al.*, 2003).

Aun considerando la variedad de reacciones parásitas que llevan a la caída en el desempeño de remoción de ciprofloxacino en el agua potable, la degradación del antibiótico sigue ocurriendo de manera exitosa tras 5 horas de reacción. De acuerdo con Van Doorslaer *et al.* (2012), es posible que la oxidación de las moléculas de ciprofloxacino se esté dando mediante interacciones entre la molécula del antibiótico y los huecos foto-formados en el fotocatalizador. Este estudio asegura que 63% de la conversión de fluoroquinolonas se debe a las interacciones con los huecos, mientras que solo el 24% se debe a las reacciones de oxidación de la fluoroquinolona con los radicales $\text{OH}\cdot$. Debido a ello, es posible que el detrimento en la remoción de ciprofloxacino a lo largo de la reacción pueda ser compensado, logrando la completa degradación del compuesto, aunque en un mayor tiempo de residencia, en comparación a lo observado en los ensayos con agua tridestilada. Los resultados encontrados en esta sección muestran que el sistema de foto-reacción propuesto es aún competitivo, aún bajo condiciones más complejas de funcionamiento.

3.3.1.8 Eficiencia de degradación fotocatalítica de ciprofloxacino con un reactor por lotes

En esta etapa del trabajo se realizó un análisis de los resultados obtenidos entre el foto-reactor tubular construido en este trabajo y el reactor intermitente (por lotes) comúnmente empleado para la evaluación de los fotocatalizadores sintetizados en el grupo de trabajo. En la Figura 3.12 se presentan las cinéticas de remoción de ciprofloxacino obtenidas en los reactores intermitente (por lotes) y el continuo, en

una reacción bajo condiciones no ideales, durante 24 horas bajo irradiación con luz UV-A/visible. Así mismo, se empleó una carga de fotocatalizador de 0.5 g/L.

En esta figura se aprecia cómo con el reactor intermitente se obtienen altas remociones en un tiempo de 4 horas, pues se alcanzó una tasa de remoción cercana al 99%. En contraste, dicha tasa de remoción fue alcanzada en el reactor tubular con un tiempo de residencia de 9 horas. En este punto, es importante considerar que las condiciones de reacción en el reactor intermitente no son las óptimas, a diferencia de lo realizado en el reactor tubular, por lo que la velocidad inicial observada en la cinética de remoción en el reactor por lotes podría mejorar.

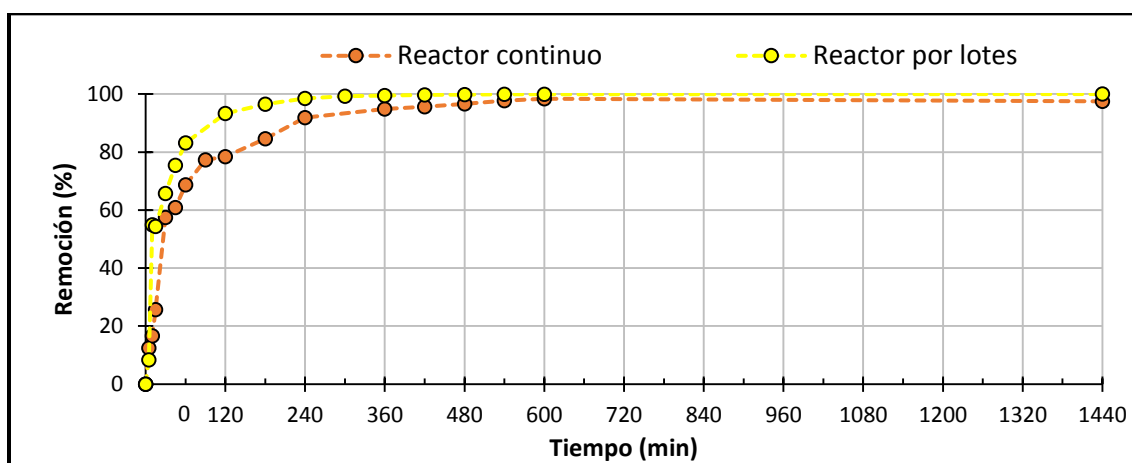


Figura 3.12. Cinética de remoción de ciprofloxacino en el reactor por lotes y comparación con el sistema de reacción en continuo propuesto

En conclusión, se puede decir que el foto-reactor tubular puede ser tan eficiente como un reactor intermitente, pero empleando con un tiempo de irradiación alto. Estos resultados son consistentes con aquello reportado comúnmente en la literatura, en donde se reportan menores tasas de remoción en reactores continuos que en sistemas intermitentes.

En la Tabla 3.12 se presenta la comparación del tiempo de reacción requerido para lograr diferentes tasas de degradación de ciprofloxacino para un tiempo dado. Es claro que el foto-reactor tubular precisa de un tiempo de residencia alto para lograr altas tasas de remoción. Por ejemplo, para lograr un 99% de degradación de ciprofloxacino se requieren de menos de 6 horas en el reactor por lotes, mientras

que se precisan de 7 horas y media de tiempo de residencia para lograr este mismo resultado en el foto-reactor tubular. En conclusión, se puede decir que el uso del reactor intermitente lleva a altas tasas de degradación en un menor tiempo, en comparación al foto-reactor tubular propuesto en este trabajo. No obstante, la diferencia del tiempo requerido no es tan elevada, y ello se puede ver compensado por la eliminación de las operaciones unitarias de llenado, limpieza y vaciado que el reactor intermitente precisa, en comparación con el reactor en continuo. Esto es sin duda una mejora para el escalamiento del sistema a microplanta o planta piloto, que es lo más deseable en sistemas de tratamiento de agua para consumo humano y/o efluentes de plantas de tratamiento de agua residual.

Tabla 3.12. Comparación de la eficiencia de remoción de ciprofloxacino en función del tiempo de reacción y del volumen de reactor, comparación de sistemas intermitente y en continuo

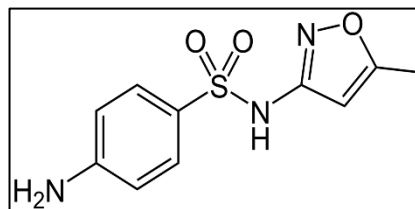
Remoción (%)	Tiempo (h)		Tiempo (h)	Conversión (%)	
	Batch	Tubular		Batch	Tubular
0	0.00	0.00	0	0.00	0.00
10	0.17	0.17	1	51.62	46.10
20	0.31	0.36	2	76.59	70.95
30	0.49	0.58	3	88.67	84.34
40	0.70	0.83	4	94.52	91.56
50	0.95	1.12	5	97.35	95.45
60	1.26	1.48	6	98.72	97.55
70	1.66	1.95	7	99.38	98.68
80	2.22	2.60	8	99.70	99.29
90	3.17	3.73	9	99.85	99.62
95	4.13	4.85	10	99.93	99.79
99	6.34	7.45	14	100.00	99.98

3.3.2. Sulfametoxazol

Al igual que para ciprofloxacino, las pruebas de actividad fotocatalítica fueron realizadas para el antibiótico sulfametoxazol, variando el tipo de irradiación, los fotocatalizadores empleados y su carga en la suspensión, así como el flujo programado en la bomba peristáltica. Así mismo, se evaluó separadamente la adsorción y la degradación fotocatalítica de la molécula modelo.

3.3.2.1. Efecto del tipo de irradiación en la degradación de sulfametoxazol empleando diferentes materiales fotocatalíticos

Al evaluar el efecto que la fotólisis con luz UV tiene sobre el antibiótico, se observaron tasas de remoción tan bajas como 1% de degradación. En contraste, al probar la fotodegradación con luz UV-A/visible, se observaron tasas de remoción mayores, logrando hasta un 9.69% de remoción. Ello puede deberse a que la molécula de sulfametoxazol cuenta con grupos cromóforos que son sensibles tanto a la luz UV-A como a la visible. Por ejemplo, el enlace N-S tiene una energía de disociación baja (Thornton y Neilson, 1998), mientras que el grupo amino presente en el anillo aromático de la molécula es capaz de absorber luz visible también, llevando a una oxidación de la molécula (Ranjit *et al.*, 2001). Estas razones pudieron explicar la mayor tasa de remoción de sulfametoxazol al ser irradiada con luz visible. Como se observa en la Figura 3.13, la adsorción de la molécula de sulfametoxazol en la superficie del fotocatalizador TiO₂ resultó ser mayor que la tasa de remoción obtenida por fotólisis (16.22%). Ello habla de una importante afinidad de la molécula orgánica a la superficie del material sólido. Es posible que las interacciones establecidas entre la molécula de sulfametoxazol y las partículas de TiO₂ ocurran a través de interacciones electrostáticas establecidas entre los grupos amino en la molécula orgánica, y los grupos OH (titanol) superficiales presentes en el TiO₂ (López-Puente *et al.*, 2015). Esto es esperado dado que no se controló el pH de la reacción mediante la adición de un *buffer*, dejando la suspensión en valores ácidos de pH (5.5), resultando en la prevalencia de titanoles en la superficie del TiO₂, el cual cuenta con un punto isoeléctrico de 6.4 (Muneer *et al.*, 2005).



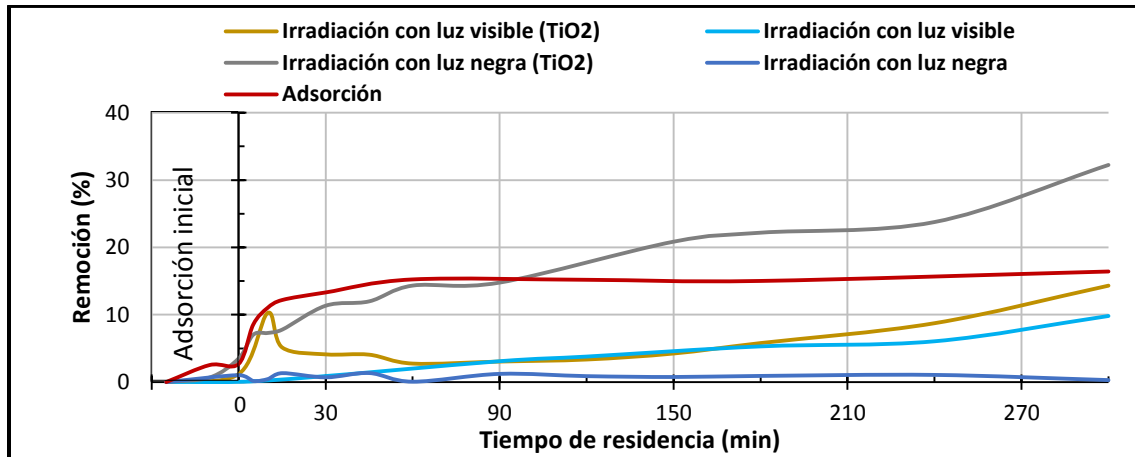


Figura 3.13. Tasas de remoción de 30 ppm de sulfametoxazol obtenidas en el proceso de fotólisis y en la adsorción y fotocatalísis empleando 0.5 g del material TiO₂ a T_{amb}

En el proceso de fotocatalísis, se obtuvo una mayor tasa de remoción empleando luz negra, mostrando valores de 32.24%. En contraste, al emplear luz visible, la tasa de degradación final fue mucho menor, alcanzando valores muy similares a lo observado en el proceso de adsorción. Ello puede deberse a la limitada capacidad de la luz visible para activar eficientemente al TiO₂, en comparación a la luz negra, la cual contiene una mayor fracción de fotones de alta energía, como ya fue mencionado para el caso de ciprofloxacino.

En el caso del material 1.15 % Ag₂O/TiO₂ se observa una mayor tasa de adsorción que lo encontrado para el TiO₂ sin modificación superficial (Figura 3.14). Este comportamiento es opuesto a lo observado para el antibiótico ciprofloxacino, y puede ser atribuido solamente a las interacciones establecidas entre los grupos funcionales de la molécula de sulfametoxazol y la superficie de la heteroestructura Ag₂O/TiO₂.

Al evaluar la actividad fotocatalítica, sorprende que las mayores tasas de degradación sean obtenidas al irradiar con luz visible, y no con luz UV-A, como ocurrió en el caso del TiO₂ sin modificación superficial. La elevada tasa de remoción fotocatalítica de sulfametoxazol alcanzada con el material Ag₂O/TiO₂ (aproximadamente 46%) puede ser explicada por una eficiente adsorción del compuesto en las nanopartículas de Ag₂O depositadas en la superficie del TiO₂, reforzando la hipótesis arriba expuesta. Dado que el óxido de plata es foto-activado

con la luz visible, generando especies reactivas de oxígeno, la degradación del antibiótico ocurre en la superficie de ambos materiales fotocatalíticos, pues las lámparas de halógeno generan fotones en un amplio intervalo de longitudes de onda (380 a 800 nm) para lograr la foto-activación de ambos semiconductores.

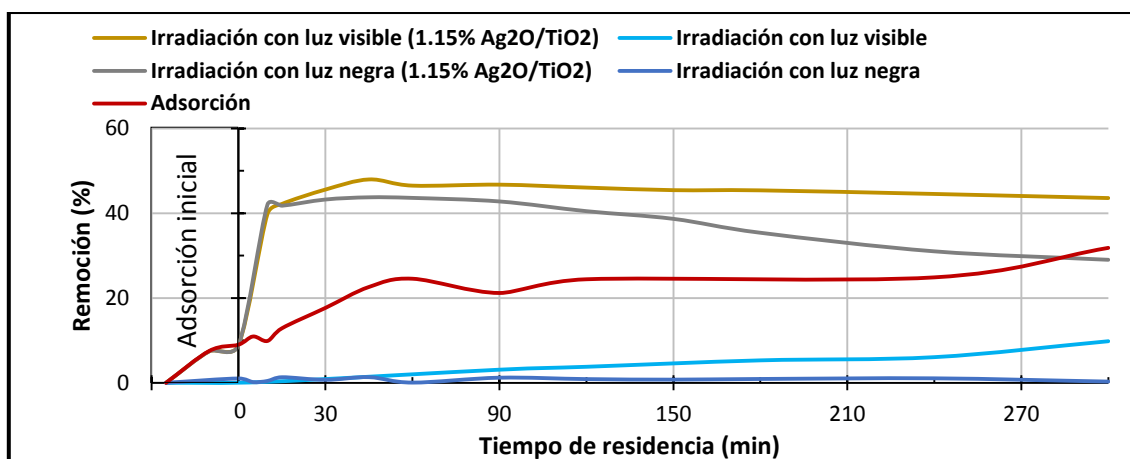


Figura 3.14. Tasas de remoción de 30 ppm de sulfametoxazol obtenidas en el proceso de fotólisis y en la adsorción y fotocatalisis empleando 0.5 g del material 1.15% Ag₂O/TiO₂ a

T_{amb}

En el caso del proceso de fotocatalisis con luz negra ($\lambda = 365$ nm), se espera la foto-activación de ambos semiconductores al mismo tiempo. No obstante, se debe considerar que el óxido de plata puede ser foto-reducido durante el ensayo de fotocatalisis. Estudios previos en el grupo de trabajo han demostrado la transformación del Ag₂O en Ag⁰ (Hernández, 2017), siendo este último menos fotocatalíticamente activo. Además de ello, se deben considerar los resultados obtenidos en las pruebas de fotólisis, en las que se observó una limitada transformación de la molécula al emplear solamente luz UV-A, mientras que mayores tasas de remoción eran obtenidas al irradiar con luz visible. Ello implica que existe un mayor fondo de fotólisis en el proceso de fotocatalisis con luz UV-A/visible, que lo logrado en la fotocatalisis solo empleando luz UV-A.

Al igual que lo observado para ciprofloxacino, la tasa de adsorción de sulfametoxazol empleando las microesferas de BiOI resultó mayor que el mismo proceso de fotólisis (aproximadamente 10%), bajo irradiación UV-A o UV-A/visible

(Figura 3.15). En lo que respecta al proceso de fotocátalisis, las tasas de remoción fueron ligeramente mayores que lo observado en el proceso de adsorción y fotólisis juntos. La tasa de remoción empleando luz negra fue de 18.20% mientras que para luz UV-A/visible este valor disminuyó hasta 12.21%. Dado que la mayor contribución en la remoción de sulfametoxazol fue por su adsorción en la superficie de las microesferas de BiOI, y no por la fotocátalisis, este semiconductor no fue empleado en las pruebas de optimización posteriores.

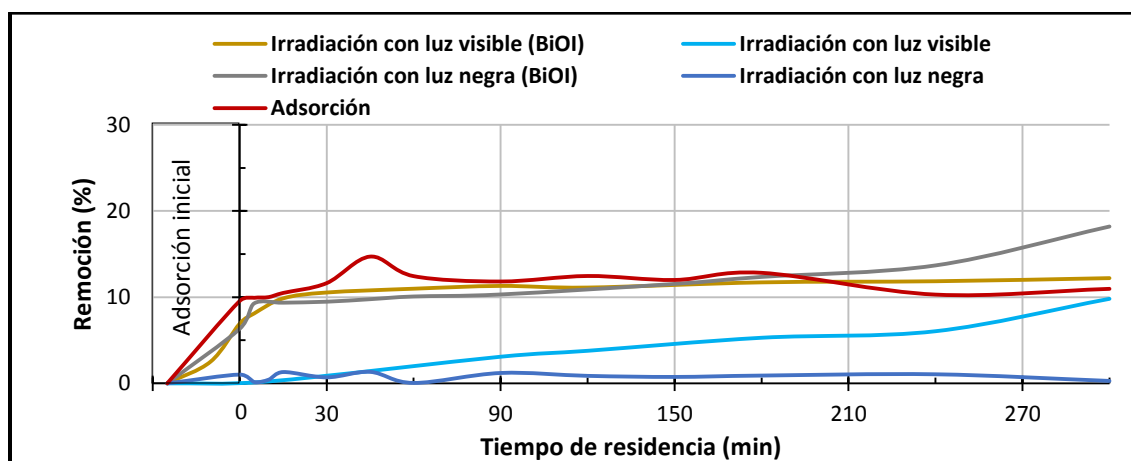


Figura 3.15. Tasas de remoción de 30 ppm de sulfametoxazol obtenidas en el proceso de fotólisis y en la adsorción y fotocátalisis empleando 0.5 g del material BiOI a T_{amb}

En el Anexo 5 se muestran, por separado, las cinéticas de adsorción y de degradación del sulfametoxazol empleando a los semiconductores y las heteroestructuras seleccionadas. La Tabla 3.13 presenta un resumen de la aportación de cada proceso estudiado (adsorción, fotólisis y fotocátalisis con diferentes semiconductores) a la remoción de sulfametoxazol en agua tridestilada tras 5 horas de irradiación con luz UV-A monocromática o con luz policromática UV-A/visible. Queda claro desde este punto que sulfametoxazol es una molécula más recalcitrante que ciprofloxacino.

Tabla 3.13. Resumen de las tasas de remoción de sulfametoxazol alcanzadas a través de los procesos ocurriendo en el foto-reactor

Proceso	Adsorción inicial (%)	Remoción (%)
Fotólisis (UV)	0	1.32
Fotólisis (vis)	0	9.81
Adsorción TiO ₂	16.42	0
Fotocatálisis TiO ₂ (UV)	3.51	29.78
Fotocatálisis TiO ₂ (vis)	1.19	13.28
Adsorción 1.15% Ag ₂ O/TiO ₂	31.83	0
Fotocatálisis 1.15% Ag ₂ O/TiO ₂ (UV)	8.89	10.29
Fotocatálisis (1.15% Ag ₂ O/ TiO ₂ (vis)	12.01	18.97
Adsorción BiOI	10.97	0
Fotocatálisis BiOI (UV)	6.33	12.66
Fotocatálisis BiOI (vis)	6.93	5.67

En el caso de los fotocatalizadores, el TiO₂ y el BiOI presentan tendencia parecidas, obteniendo mejores degradaciones con el primero de ellos, además que, en ambos casos, superan ligeramente las degradaciones obtenidas por fotólisis. Por su parte, la heteroestructura 1.15% Ag₂O/TiO₂ es un caso peculiar, pues rápidamente se obtienen altas tasas de remoción, alcanzando un claro límite. Por lo tanto, para poder optimizar las variables del foto-reactor, se decidió utilizar al material TiO₂ irradiado con luz negra.

3.3.2.2. Efecto del flujo en la degradación fotocatalítica de sulfametoxazol

Para determinar el efecto que el flujo programado tiene sobre la eficiencia del proceso de remoción de sulfametoxazol, se probaron, al igual que se hizo con ciprofloxacino, tres diferentes flujos programados: 700, 1,000 y 1,300 mL/min. Estos flujos abarcan los regímenes de flujo laminar y turbulento.

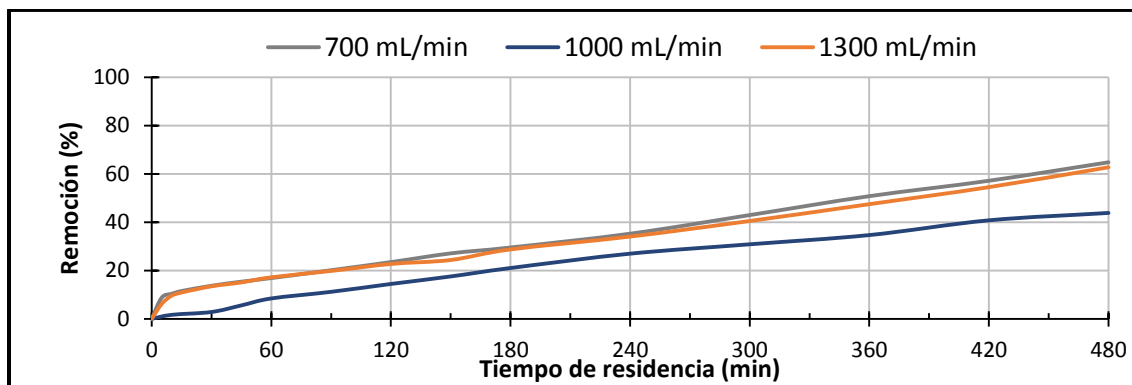


Figura 3.16. Efecto de flujos suministrado al foto-reactor en la degradación de sulfametoxazol

Como se muestra en la Figura 3.16, los flujos programados en 700 y 1,300 mL/min resultaron en las mayores tasas de remoción del antibiótico, mientras que usar el valor intermedio de 1,000 mL/min resultó en una caída en la remoción. La alta tasa de remoción obtenida con el menor flujo- programado puede deberse al elevado tiempo de residencia de la suspensión en el foto-reactor. Por su parte, el flujo más alto de 1,300 mL/min resultó en un régimen turbulento de flujo, y por ello en una mejor mezcla de los componentes de la reacción. El flujo programado de 1,000 mL/min, al ser el menor del régimen turbulento, proporcionó un menor grado de transferencia de masa a la mezcla reactante, debido a que el movimiento es más parecido en forma de láminas, y las moléculas que se encuentren por el centro no llegarán a ser irradiadas por la fuente lumínica y por ello las tasas de remoción fueron menores. La posibilidad de encontrar mayores tasas de remoción al incrementar el valor del flujo programado se mantiene, no obstante, se decidió emplear el valor de 1,300 mL/min para guardar concordancia con aquello obtenido para ciprofloxacino.

3.3.2.3. Efecto de la carga de fotocatalizador sobre la tasa de remoción de sulfametoxazol

Como se observa en la Figura 3.17, la mayor tasa de remoción del antibiótico sulfametoxazol fue alcanzada al emplear una carga de fotocatalizador de 0.5 g/L, lo cual es consistente con lo reportado en estudios previos de degradación

fotocatalítica de este compuesto, tanto en reactores intermitentes como en continuo (Ramírez, 2013).

En contraste, una mayor carga del agente fotocatalizador resultó en un efecto de apantallamiento de la luz, y por ello una menor tasa de degradación fotocatalítica, mientras que la disminución de la carga de semiconductor llevó a una sub-producción de radicales libres para lograr la oxidación de sulfametoxazol.

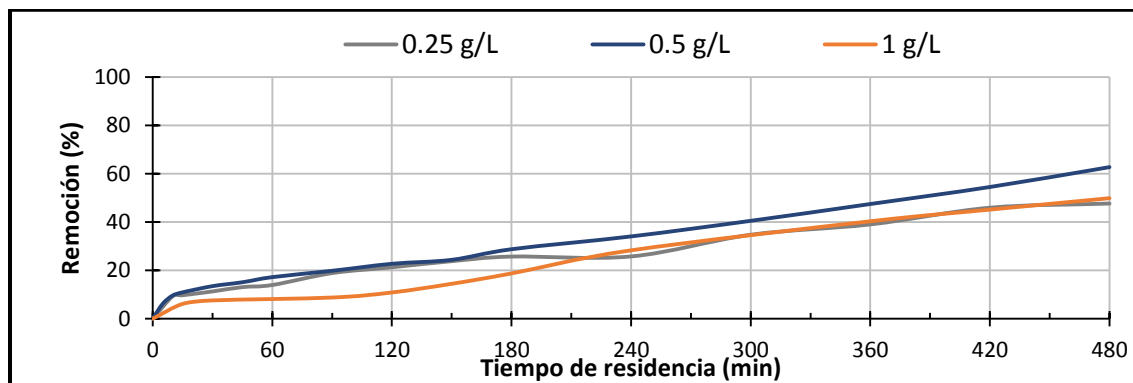


Figura 3.17. Efecto de la carga de fotocatalizador en la remoción de sulfametoxazol

De acuerdo con estudios previos, a diferencia de lo que ocurre con ciprofloxacino, la degradación de sulfametoxazol ocurre a través de oxidación por radicales libres, como la especie $\cdot\text{OH}$ (Herrera, 2013), por lo que una menor carga del fotocatalizador resulta en una menor producción de estos radicales, y por ello, una menor degradación.

3.3.2.4. Determinación del tiempo de residencia para lograr la máxima degradación de fotocatalítica de sulfametoxazol

A diferencia de lo observado para ciprofloxacino, con un claro comportamiento asintótico en su cinética de degradación, tras un tiempo de reacción. Sulfametoxazol presenta una cinética de reacción lineal con un bajo valor de pendiente, lo cual implica una reacción de larga duración, con una remoción por encima del 50% tras 24 horas de irradiación con luz negra (Figura 3.18). De acuerdo con la tendencia observada en la cinética de remoción del antibiótico, se necesitarían de días para alcanzar su completa degradación. Esto hace que el proceso de fotocatalisis comience a ser no rentable, en comparación con otros sistemas de degradación,

como el biológico. Interesantemente, se ha reportado en la literatura que la eficiencia de biodegradación de sulfametoxazol disminuye importantemente conforme decae la concentración del antibiótico en el agua o el suelo (Herrera, 2013). En este caso se sugiere realizar un análisis detallado de costos de operación, para definir un tiempo considerable de degradación que lleve a disminuir el riesgo de la presencia de sulfametoxazol en el agua tratada. De este modo, se realizará un tratamiento, que, aunque incompleto, garantice la inocuidad del agua producida.

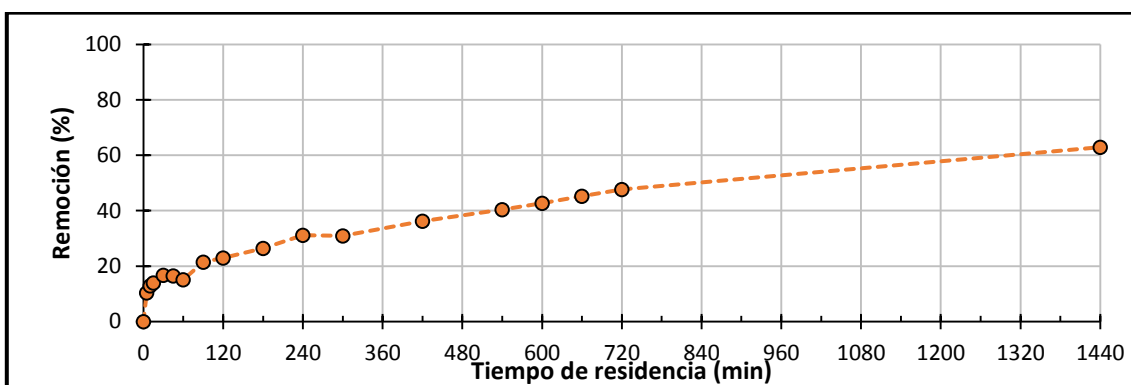


Figura 3.18. Tiempo de residencia para sulfametoxazol

3.3.2.5. Determinación de la cinética de remoción de sulfametoxazol en el foto-reactor en continuo

Para encontrar el volumen necesario para el foto-reactor tubular propuesto empleando sulfametoxazol como molécula modelo, se emplearon los datos de degradación obtenidos a lo largo de una reacción de fotocatalisis, empleando los parámetros de reacción, previamente determinados. Los datos obtenidos se trataron de ajustar a modelos cinéticos de orden cero, primero y segundo orden.

Como se mencionó en el apartado anterior, la cinética de reacción presenta un comportamiento marcadamente lineal, por lo que resultó evidente que el orden de reacción más adecuado es de orden uno (Figura 3.19 b). Al igual que para ciprofloxacino, el orden de reacción se mantuvo como pseudo primer orden (Morones *et al*, 2017), ya que se sabe que uno de los reactantes se encuentra en franco exceso en comparación a los otros.

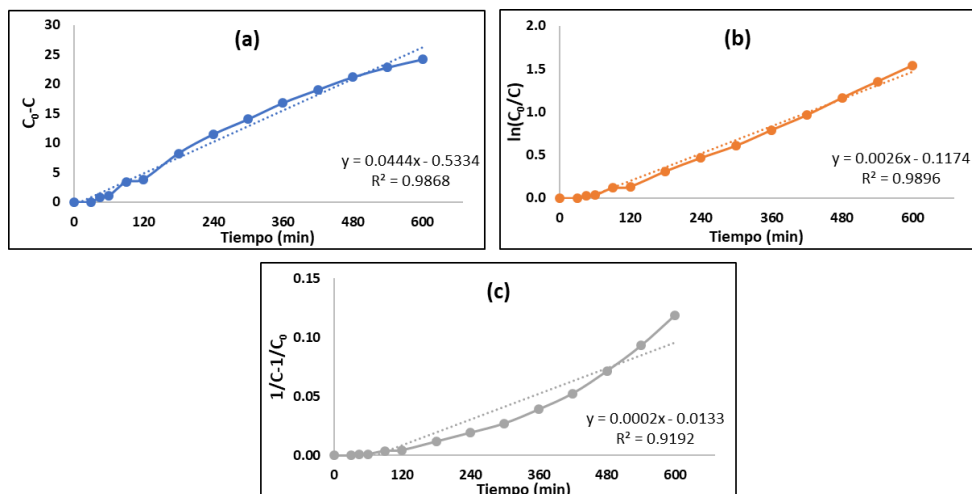


Figura 3.19. Cinética de remoción fotocatalítica de sulfametoxazol, probando correlación para orden 0 (a), orden uno (b) y orden dos (c)

3.3.2.6. Volumen del foto-reactor para obtener la máxima remoción de sulfametoxazol

De acuerdo con lo mostrado en la Tabla 3.14, se requieren un mayor número de ciclos de recirculación para lograr un 95% de degradación de sulfametoxazol, comparado a lo obtenido para ciprofloxacino. Esto no hace sino reforzar lo antes dicho sobre la recalcitrancia de sulfametoxazol en el sistema de reacción.

Tabla 3.14. Volumen del reactor requerido para la completa remoción de sulfametoxazol

Remoción (%)	Tiempo de residencia (h)	Volumen (m ³)	No. Reactores
0	0	0	0
10	1.77	0.107	160
20	3.99	0.241	360
30	6.85	0.413	617
40	10.65	0.642	959
50	15.97	0.963	1439
70	37.27	2.247	3358
90	143.77	8.666	12951
95	303.51	18.296	27341

Se logra apreciar que para lograr una tasa de remoción del 95% del antibiótico se precisa de 6 días de operación del reactor. Lo cual es excesivo si se compara con

los tiempos de reacción requeridos para obtener una mayor tasa de degradación de ciprofloxacino, el cual no sobrepasada las 5 horas de funcionamiento.

3.3.2.7. Degradación de sulfametoxazol en el foto-reactor empleando agua potable

Debido a la recalcitrancia de sulfametoxazol en el sistema de reacción fotocatalítico propuesto, resultó evidente la imposibilidad de alcanzar la completa remoción del antibiótico al emplear agua potable como la mezcla reaccionante.

En los apartados previos se mencionó cómo los componentes de la mezcla, tales como la materia orgánica disuelta (carbonácea y nitrogenada), tiene un efecto adverso en la descomposición fotocatalítica de las moléculas orgánicas, e incluso en la eficiencia del proceso de adsorción. En el caso de sulfametoxazol, se sabe que la molécula se degrada principalmente por el ataque de los radicales $\cdot\text{OH}$ producidos tanto por los huecos foto-formados, como por las reacciones de los radicales superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$) con el agua adsorbida en la superficie del fotocatalizador (Herrera, 2013). Por esta razón, es evidente el efecto de la presencia de secuestradores de radicales $\cdot\text{OH}$, como los iones carbonato y bicarbonato, e incluso la misma materia orgánica disuelta (Buxton *et al.*, 1988; Guillard *et al.*, 2003) en el declive de la actividad fotocatalítica del material semiconductor (Figura 3.20).

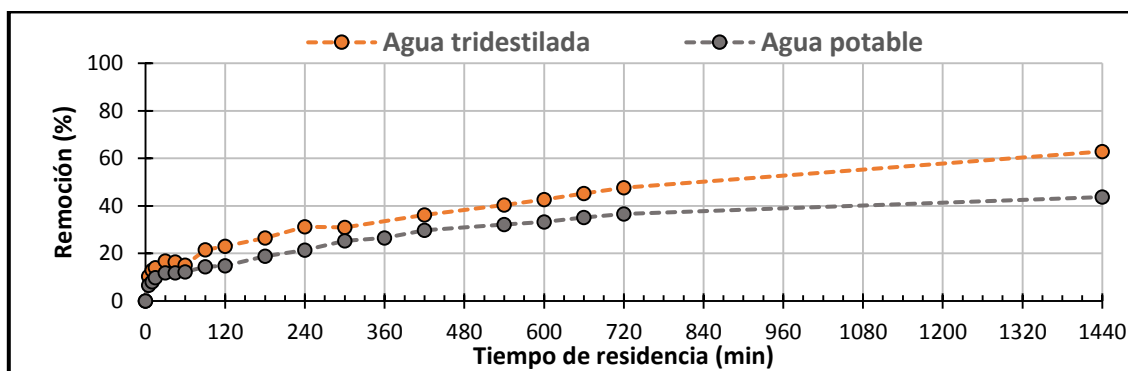


Figura 3.20. Actividad fotocatalítica del material TiO_2 para la degradación de sulfametoxazol con agua potable

3.3.2.8. Comparación en la eficiencia de remoción de sulfametoxazol con el reactor por lotes y el foto-reactor en continuo propuesto

Al igual que para ciprofloxacino, las cinéticas de degradación de sulfametoxazol fueron obtenidas en ensayos de 24 horas, empleando tanto un reactor en intermitente (por lotes), como el sistema en continuo propuesto en este trabajo. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.21.

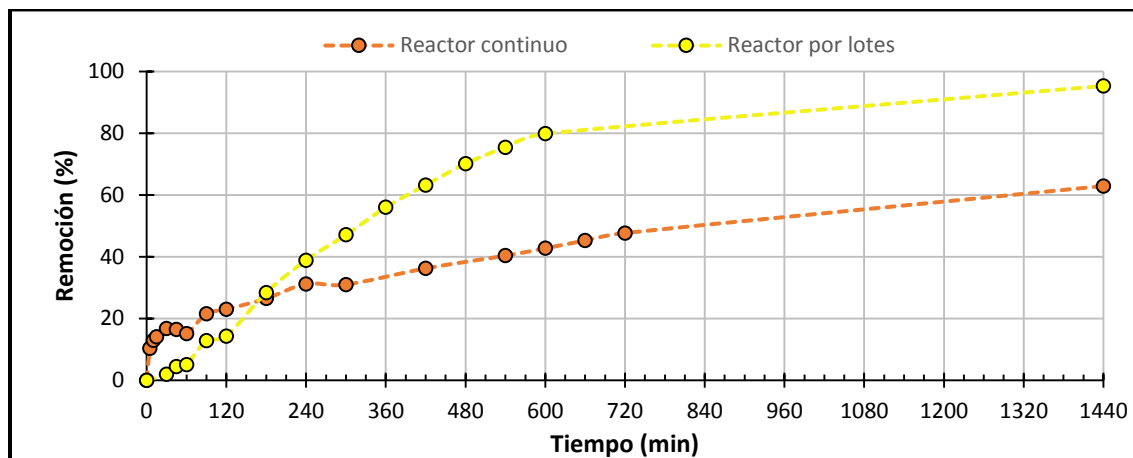


Figura 3.21. Comparación de la cinética de remoción de sulfametoxazol en un reactor en lote con lo observado en el sistema de foto-reacción propuesto

En ambos casos se empleó una carga de fotocatalizador de 0.5 g/L, así como irradiación UV-A/visible en ambos sistemas. Similar a lo obtenido para ciprofloxacino, la cinética de reacción en el foto-reactor tubular se considera un tiempo de residencia alto. Este resultado concuerda totalmente con lo hasta ahora reportado en la literatura (Ramírez, 2013; Montaña, 2017). En el caso del reactor por lote, eficiencias de remoción del 95% pudieron ser alcanzadas en menos de 24 horas de irradiación con luz visible, mientras que en el sistema de reacción en continuo se precisan de varios días para llegar a tales tasas de degradación.

Con base en los resultados obtenidos, es posible determinar el tiempo requerido para alcanzar diferentes tasas de degradación, tal y como se muestra en la Tabla 3.15. La comparación del sistema de foto-reactor tubular con el reactor por lotes muestra la superioridad del segundo, al obtener mayores tasas de remoción en menores tiempo. Esto se debe a la diferencia de operación entre ambos reactores. En el caso del reactor por lotes se tiene uniformidad en el mezclado permitiendo

mayor interacción de la suspensión y, en el reactor tubular, no se tiene mezclado de forma axial, lo que genera ligeramente el decremento del contacto de la suspensión reactante. No obstante, es necesario ponderar estos resultados con los requerimientos en sistemas continuos en las plantas de tratamiento de agua para consumo humano o para el tratamiento de efluentes.

Tabla 3.15. Comparación en las eficiencias de degradación de sulfametoxazol en un reactor intermitente contra lo obtenido en el sistema de foto-reacción propuesto en este trabajo

Remoción (%)	Tiempo (h)		Tiempo (h)	Remoción (%)	
	Por lotes	Tubular		Por lotes	Tubular
0	0	0	0	0	0
10	0.66	1.77	1	14.68	5.89
20	1.41	3.99	2	27.21	11.13
30	2.25	6.85	3	37.90	15.81
40	3.22	10.65	4	47.02	20.03
50	4.36	15.97	5	54.80	23.84
60	5.77	23.96	6	61.43	27.3
70	7.58	37.27	7	67.1	30.47
80	10.13	63.9	8	71.93	33.37
90	14.5	143.77	9	76.05	36.04
95	18.86	303.51	10	79.57	38.5
99	29	1581.47	48	99.95	75.03

Capítulo 4. Conclusiones y recomendaciones

El sistema de reacción diseñado es funcional para llevar a cabo la remoción fotocatalítica de los antibióticos ciprofloxacino y sulfametoxazol, al emplear las condiciones óptimas de reacción encontradas en este trabajo.

El ciprofloxacino es mayormente removido por el fotocatalizador TiO_2 , mientras que el sulfametoxazol es removido por el material modificado con Ag_2O . Ello muestra la superioridad del material TiO_2 , y sus derivados, sobre el oxihaluro de bismuto.

En términos de la fuente lumínica, la luz negra es más apropiada para la fotoactivación de TiO_2 , mientras que la luz visible es más conveniente para la activación del $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$.

El cambio del régimen hidrológico no impacta la remoción de los antibióticos, por lo que la función del flujo se ve reducida a mantener en movimiento al fotocatalizador.

Bajo las condiciones de operación óptimas de flujo volumétrico y carga de fotocatalizador, el compuesto sulfametoxazol es más recalcitrante a la remoción fotocatalítica que ciprofloxacino.

Los componentes disueltos presentes en el agua potable son permisivos para la remoción fotocatalítica de los antibióticos probados. Aun cuando las concentraciones iniciales de los antibióticos fueron mil veces más bajas que las usadas con agua pura, los tiempos de residencia necesarios para la más alta remoción fueron similares al probar tanto el agua tridestilada como el agua potable.

Debido a la diferencia de operación entre los reactores continuo y discontinuo, se obtiene menores remociones para el reactor tubular.

Por último, se recomienda hacer un seguimiento, no solo de la remoción, sino de la mineralización de los contaminantes en el agua durante la reacción fotocatalítica. Así como probar sistemas de mayor complejidad, como agua residual tratada.

Referencias

Aguayo, S., Herrera, S., Méndez, J. y Corpa, C. (2012). Repercusión sanitaria en el medio ambiente del consumo de antibióticos. *Seguridad y medio ambiente*, 127, 34-43.

Allen, H., Donato, J., Wang, H., Cloud-Hansen, K., Davies, J. y Handelsman, J. (2010). Call of the wild: antibiotic resistance genes in natural environments. *Nature Reviews Microbiology*, 8, 251-259.

Aranda, A. (1998). Reacciones de interés troposférico del radical nitrato con distintos halopropenos seguidas por fluorescencia inducida por láser. (Tesis doctoral en Ciencias Químicas de la Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Castilla-La Mancha, España).

Bañuelos, R. (1992). Estudio comparativo de un sistema de tratamiento biológico de aguas residuales del tipo convencional con otro de reactores biológicos de tipo secuencial intermitente. (Tesis de Maestría en Ciencias de la Facultad de Ingeniería Civil, Universidad Autónoma de Nuevo León, México).

Barceló, L. D. y López de Alda, M. J. (2007). Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. *Fundación Nueva Cultura del Agua*, 1-16. Encontrado el 18 de marzo del 2018 en: https://fnca.eu/phocadownload/P.CIENTIFICO/inf_contaminacion.pdf

Barrero, L., Rivera, S. y Villalobos, A. (2017). Consumo de antibióticos en el ámbito hospitalario. Instituto Nacional de Salud. Encontrado el 22 de mayo de 2018 en: <http://www.cruevalle.org/files/PRO-Consumo-antibiotico-intra-hosp.pdf>

Barreto, R. (2017). Contaminantes emergentes. (Tesis de Licenciatura de la carrera de Ingeniería Civil de la Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, México).

Blanco, J., Malato, S., Peral, J., Sánchez, B. y Cardona, A. (2015). Diseño de reactores para fotocátalisis: evaluación comparativa de las distintas opciones. Eliminación de contaminantes emergentes. Editorial Miguel A. Blesa. 243-266.

Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P. y Ross. A. B. (1988). Critical-Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen-Atoms and Hydroxyl Radicals ($\cdot\text{OH}/\text{O}^-$) in Aqueous-Solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17, 513-566.

Cáceres Vásquez, J. (2002). Evaluación analítica y optimización de procesos de oxidación avanzada en planta piloto solar (Tesis doctoral en Ciencias Químicas del Departamento de Hidrogeología y Química Analítica, Universidad de Almería, España).

Carbajo, J. (2013). Aplicación de la fotocatalisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nanoestructurados de TiO_2 (Tesis doctoral en Ciencias Químicas de la Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, España).

Carter, L. J., Harris, E., Williams, M., Ryan, J. J., Kookana, R.S. y Boxall, A. B. A. (2014). Fate and uptake of pharmaceuticals in soil plant systems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62, 816-825.

Despagnet-Ayoub, E., Kramer, W. W., Sattler, W., Sattler, A., LaBeaume, P. J., Thackeray, J. W., Cameron, J. F., Cardolaccia, T., Rachford, A. A., Winkler, J. R. y Gray, H. B. (2017). Triphenylsulfonium topophotochemistry. *Photochemical and Photobiological Science*, 17, 27-34.

Di Paola, A., Augugliaro, V., Palmisano, L., Pantaleo, G, y Savinov, E. (2003). Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Nitrophenols. *Journal of Photochemistry and Photobiology Science*, 155, 207–214.

Durán-Álvarez, J. C., Avella, E. y Zanella, R. (2015) Descontaminación de agua utilizando nanomateriales y procesos fotocatalíticos. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología*, 8(14), 17-39.

Esplugas, S., Gimenez, J., Contreras S., Pascual E. y Rodríguez, M. (2002). Comparison of Different Advanced Oxidation Processes for Phenol Degradation. Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia de la Universidad de Barcelona. *Water Research*, 36, 1034-1042.

Fogler, H. (2008). Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. Editorial Pearson.

Gaffney, V.J., Cardoso, V.V., Rodrigues, A., Ferreira, E., Benoliel, M.J., Almeida, C.M. (2014). Analysis of pharmaceutical compounds in water by SPE-UPLC-ESI-MS/MS. *Química Nova*, 37(1), 138–149.

Göbel, A., Thomsen, A., McArdell, C.S., Alder, A.C., Löffler, D. y Ternes, T. (2005). Extraction and determination of sulphonamide and macrolide antimicrobials and trimethoprim in sewage sludge. *Journal of Chromatography A*, 1085, 179-189.

Guillard, C., Lacheb, H., Houas, A., Ksibi, M., Elaloui, E. y 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 and Photobiology A: Chemistry*, 158(1), 27-36.

Hamjinda, N., Chiemchaisri, W., Watanabe, T., Honda, R. y Chiemchaisri, C. (2015). Toxicological assessment of hospital wastewater in different treatment processes. *Environmental Science and Pollution Research International*, 23, 1-9.

Haque, M. M. y Muneer, M. (2007). Photodegradation of norfloxacin in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Journal of Hazardous materials*, 145(1), 51-57.

Hernández, V. A. (2017). Síntesis y caracterización de compositos de semiconductores para la remoción fotocatalítica de medios de contraste de rayos x en agua. (Tesis de Licenciatura de la carrera de Ingeniería Química de la Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México).

Hernando, M. D., Mezcuca, M., Fernández-Alba, A. R. y Barceló D. (2006). Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta*, 69, 334-342.

Herrera, C. E. (2013). Métodos de remoción y degradación de antibióticos en medio acuoso. (Tesina de Licenciatura de la carrera de Ingeniería Química de la Facultad de Química, Universidad Autónoma de Estado de México, México).

Herrmann, J. M., (1999). Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants. *Catalysis Today*, 53, 115-129.

Hincapié, M. y Sepúlveda, J. M. (2002). La fotocatalisis en el tratamiento de aguas contaminadas. *Revista Ingeniería. Universidad de Medellín, Colombia*, 602, 83-91.

Hughes, S. R., Kay, P. y Brown, L.E. (2012). Global Synthesis and Critical Evaluation of Pharmaceutical Data Sets Collected from River Systems. *Environmental Science and Technology*, 47, 661-677.

INFAC (2016). Farmacontaminación. Impacto ambiental de los medicamentos, 24 (10), 59-64.

Jiménez, C. (2011). Contaminantes orgánicos emergentes en el ambiente: productos farmacéuticos. *Lasallista de investigación*, 8, 143-153.

Kaplan, E., Offek, M., Jurkevitch, E. y Cytryn E. (2013). Characterization of fluoroquinolone resistance and QNR diversity in Enterobacteriaceae from municipal biosolids. *Frontiers in Microbiology*, 4, 144.

Kidd, K. A., Mills, K. H., Palace, V. P., Evans, R. E., Lazorchak, J. M. y Flick, R. W. (2007). Collapse of a fish population after exposure to synthetic estrogen. *Proceedings of the National Academy of Science of the USA*, 104, 8897-8901.

Kormos, J. L., Schulz, M. y Ternes, T. A. (2011). Occurrence of iodinated X-ray contrast media and their biotransformation products in the urban water cycle. *Environmental Science and Technology*, 45(20), 8723-32.

Kümmerer, K. (2009). The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use - present knowledge and future challenges. *Journal of Environmental Management*, 90, 2354-2366.

Lainfiesta, D. B. (2009). Diseño, construcción y evaluación de un reactor flujo pistón de forma helicoidal escala laboratorio. (Tesis de Licenciatura de la carrera de Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería Química, Universidad de San Carlos de Guatemala, Guatemala).

Larsson, D. G. J., de Pedro, C. y Paxeus, N. (2007). Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. *Journal Hazard Mater*, 148, 751-755.

Legrini, O., Oliveros, E. y Braun, A. M. (1993). Photochemical processes for water treatment. *Chemical reviews*, 93 (2), 671-698.

López-Puente, V., Angelomé, P. C., Soler-Illia, J. A. A. y Liz-Marzán L. M. (2015). Selective SERS Sensing Modulated by Functionalized Mesoporous Films. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7 (46), 25633-25640.

Marinas, A. (2007). Catálisis heterogénea y Química Verde. *Real Sociedad Española de Química*, 103 (1), 30-37.

Martínez, C. (2017). Estudio de la actividad fotocatalítica de oxiyoduros de bismuto modificados en superficie con nanopartículas metálicas de oro para la degradación de fluoxetina en agua. (Tesis de Licenciatura de la carrera de Química de la Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México).

Martínez, E. C. y López, G. D. (2001). Tratamiento de Aguas Residuales- Tratamiento de contaminantes orgánicos. *Ingeniería química*, 33 (375), 149-160.

Mera, A., Rodríguez, C. A., Meléndrez, M. F. y Valdés, H. (2016). Synthesis and characterization of BiOI microsphere under standardized conditions. *Journal of Materials Science*, 52 (2), 944-954.

Montaño, D. (2017). Diseño y construcción de un reactor tubular para la síntesis vía radicales libres de un copolímero de acrilamida y 2-acrilamido-2-metilpropano sulfonato de sodio (AAm-AMPSNa). (Tesis de Licenciatura de la carrera de Ingeniería Química de la Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México).

Morones, M., Pantoja, J., Proal, J., Cháirez, I., Gurrola, J. y Ávila, M. (2017) Uso de un reactor placa plana ($\text{TiO}_2/\text{vidrio}$) para la degradación de 2,5-diclorofenol por fotocátalisis solar. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 33 (4), 605-616.

Muneer, M., Qamar, M., Saqib, M. y Bahnemann, D. (2005). Heterogeneous photocatalyzed reaction of three selected pesticide derivatives, propham, propachlor and tebuthiuron in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Chemosphere*, 61(4), 457-468.

Muñoz, M. J., Gómez-Ramos, A., Agüera, J.F., García-Reyes, A., Molina-Díaz, R. y Fernández-Alba, A. (2009). Chemical evaluation of contaminants in wastewater effluents and the environmental risk of reusing effluents in agriculture. *Trends in Analytical Chemistry*, 28 (6), 676-694.

OMS. (2012). Pharmaceuticals in drinking-water. Encontrado el 22 de mayo de 2018 en: https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/44630/978924_1502085_eng.pdf

OMS y PNUMA. (2013). State of the science of endocrine disrupting chemicals 2012. Encontrado el 22 de mayo de 2018 en: https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/78102/WHO_HSE_PHE_IHE_2013.1_eng.pdf?sequence=1

Oros-Ruiz, S., Zanella, R. y Prado B. (2013). Photocatalytic degradation of trimethoprim by metallic nanoparticles supported on $\text{TiO}_2\text{-P25}$. *Journal of Hazardous Materials*, 263, 28-35.

Petrovic, M., Gonzalez, S. y Barcelo, D. (2003) Analysis and Removal of Emerging Contaminants in Wastewater and Drinking Water. *Trends in Analytical Chemistry*, 22, 685-696.

Pignatello, J. J., Oliveros, E. y Mackay, A. (2006) Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical reviews in environmental science and technology*, 36 (1), 1-84.

Pomati, F., Castiglioni, S., Zuccato, E., Fanelli, R., Vigetti, D., Rossetti, C. y Calamari, D. (2006). Effects of a complex mixture of therapeutic drugs at environmental levels on human embryonic cells. *Environmental Science and Technology*, 40 (7), 2442-2447.

Postigo, C., DeMarini, D. M., Armstrong, M. D., Liberatore, H. K., Lamann, K., Kimura, S. Y., Cuthbertson, A. A., Warren, S. H., Richardson, S. D., McDonald, T., Sey, Y. M., Ackerson, N. O., Duirk, S. E. y Simmons, J. L. (2018). Chlorination of Source Water Containing Iodinated X-ray Contrast Media: Mutagenicity and Identification of New Iodinated Disinfection Byproducts. *Environmental Science and Technology*, 52 (22), 13047–13056.

Ramírez, Y. L. (2013). Diseño, Construcción y puesta en marcha de un reactor tubular fotocatalítico (UV-A) para la degradación de desechos químicos orgánicos. (Tesis de Licenciatura de la carrera de Químico Industrial de la Facultad de Tecnologías, Universidad Tecnológica de Pereira, Colombia).

Ranjit, K. T., Willner, I., Bossmann, S. H., y Braun, A. M. (2001). Lanthanide oxide-doped titanium dioxide photocatalysts: Novel photocatalysts for the enhanced degradation of p-chlorophenoxyacetic acid. *Environmental Science and Technology*, 35, 1544-1549.

Rodríguez, S. M., Rubio, M. I. M. y Gálvez, J. B. (2001). Descontaminación de aguas de lavado en envases de plaguicidas mediante fotocátalisis solar. Editorial Ciemat.

Smith, J. M. (1991). Ingeniería de la cinética química. Editorial Mc Graw Hill.

Thornton, R. y Neilson R. (1998). Química orgánica. New York University. Editorial Pearson.

Van Doorslaer, X., Heynderickx, P. M., Demeestere, K., Debevere, K., Van Langenhove, H. y Dewulf, J. (2012). TiO₂ mediated heterogeneous photocatalytic degradation of moxifloxacin: Operational variables and scavenger study. *Applied Catalysis B: Environmental*, 111-112, 150-156.

Valiente Barderas, Antonio. (2002). Problema de flujo de fluidos. Editorial Limusa.

Villa, K. (2013). Estudio de la producción de hidrógeno mediante fotocátalisis heterogénea. (Tesis doctoral en Ciencias Químicas de la Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Barcelona, España).

Villagrasa, M., López de Anda, M. y Barceló, D. (2006) *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 386, 953.

Villaseñor, D., del Real-Olivera, J. y Rojas, J. (2016). Remoción de ciprofloxacina presente en aguas sintéticas empleando moringa oleífera como coagulante natural. *Panel Agua y Salud*. Universidad de Guadalajara-Centro Universitario Tonalá. Encontrado el 2 de abril de 2018 en: http://www.cutonala.udg.mx/sites/default/files/deborah_leticia_villasenor_remocion_de_ciprofloxacina_presente_en_aguas_sinteticas_empleando_moringa_oleifera_como_coagulante_natural.pdf

Weber, F.A., der BEEK, T. y Bergmann, A. (2014). *Fármacos en el medio ambiente - la perspectiva global*. Umwelt Bundesamt, 12.

Zanella, R. (2014). Aplicación de los nanomateriales en catálisis. *Mundo Nano*, 7 (12).

ANEXO 1

Perfil de masas (SCAN)

El perfil de masas (Figura 1) se obtuvo a través del análisis completo de los iones fragmento que genera una molécula, donde se prestó una atención particular en la identificación y abundancia de los fragmentos más estables de la molécula (Tabla 9).

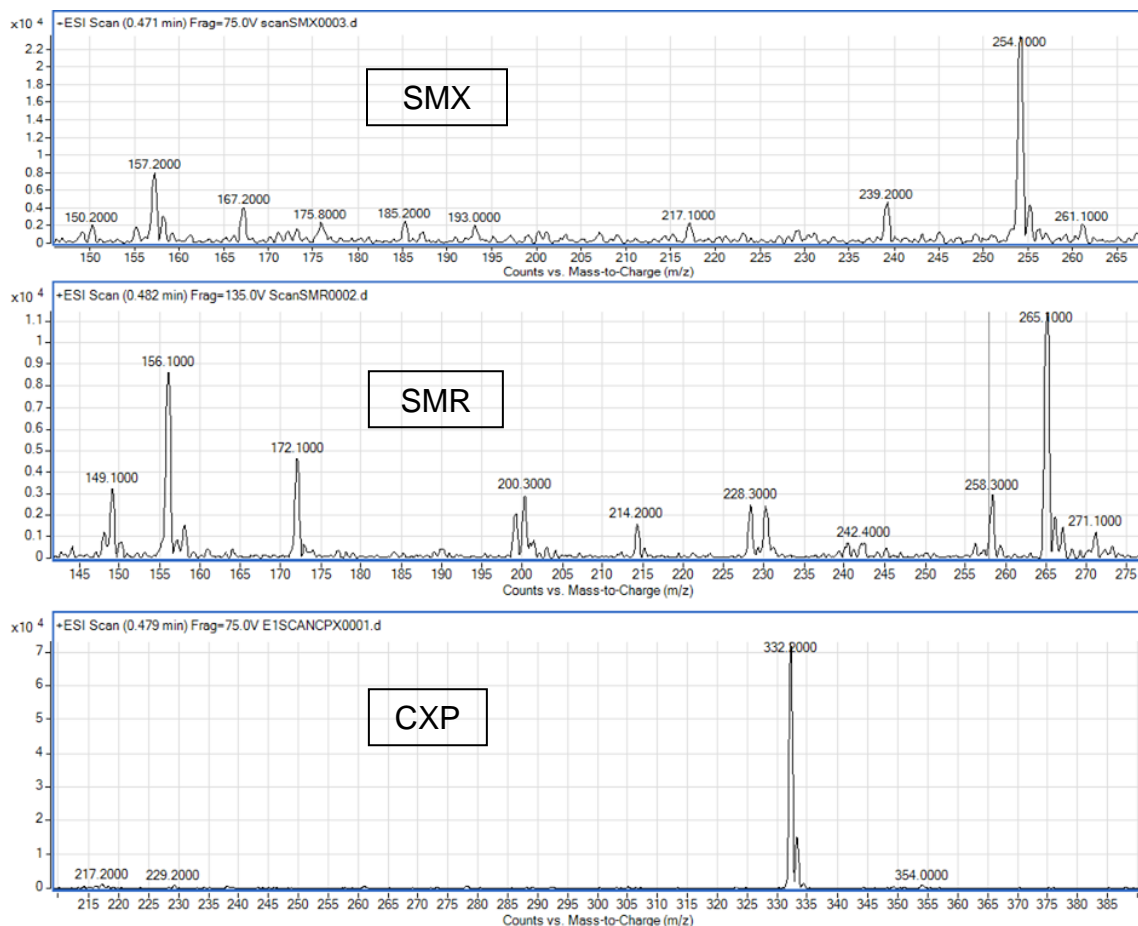


Figura 1. Perfil de masas

Tabla 9. Iones molecular y fragmento

	SMX	SMR	CPX
Ion $[M]^+$	254.1	265.1	332
Ion fragmento	156.2	156.1	340.2
Área	23 440 708.31	10 535 381.16	499 459.6

Monitoreo de ion seleccionado (SIM)

El monitoreo por iones seleccionados permite mayor sensibilidad y selectividad en el análisis, debido a que realiza el escaneo de iones característicos de la molécula.

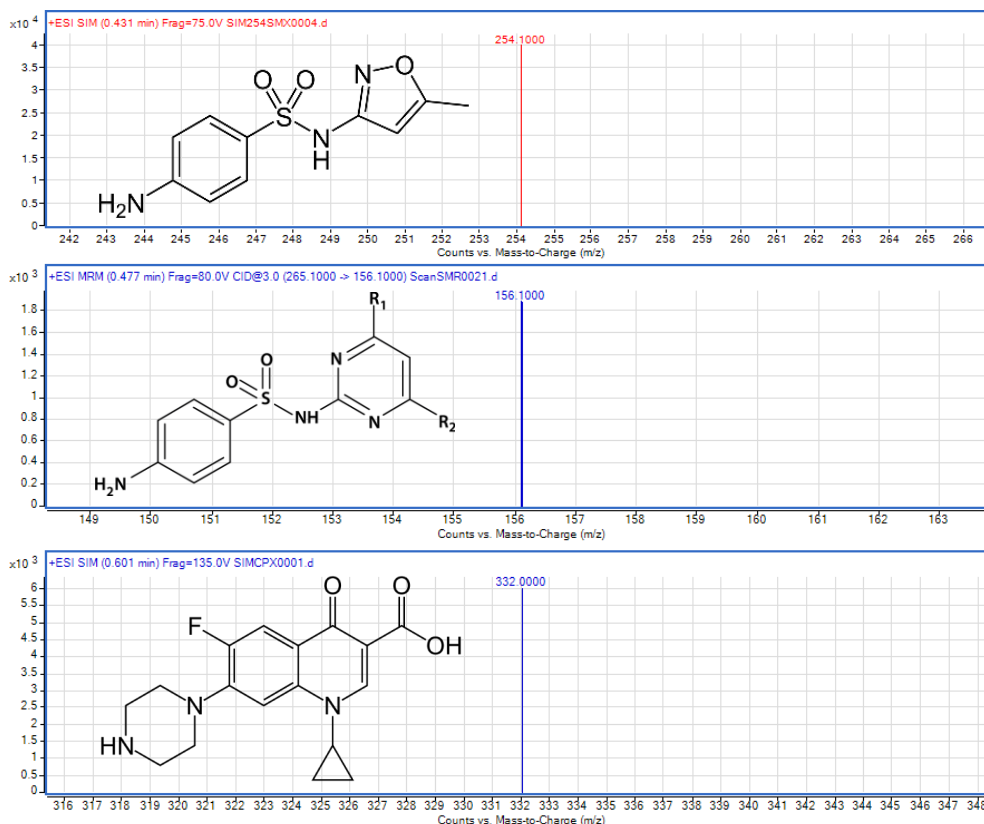


Figura 2. SIM

Monitoreo de reacción múltiple (MRM)

El monitoreo de reacción múltiple consiste en la medición del área correspondiente a una fragmentación específica, para ello fue necesario seleccionar la fragmentación entre ion precursor y un ion producto. En este modo, se optimizan 3 parámetros para incrementar la respuesta instrumental, mostrados en la Tabla 2.

Tabla 10. Condiciones optimizadas SMX, SMR, CPX

Parámetros	SMX	SMR	CPX
Fragmentador	75	80	90
Dwell	50	150	100
Energía de colisión	12	12	24

ANEXO 2

Curvas de calibración para ciprofloxacino

Se validaron los parámetros típicos de una curva de calibración, mediante la preparación de disoluciones con diferentes concentraciones. Para ello, se determinaron los límites de detección y cuantificación como se observan en la Tabla 11 obtenidos a partir de la Figura 3. El límite de detección de los compuestos está determinado como 3 veces la relación señal-ruido (S/N), mientras que el límite de cuantificación es válido para valores de S/N igual o mayores a 10.

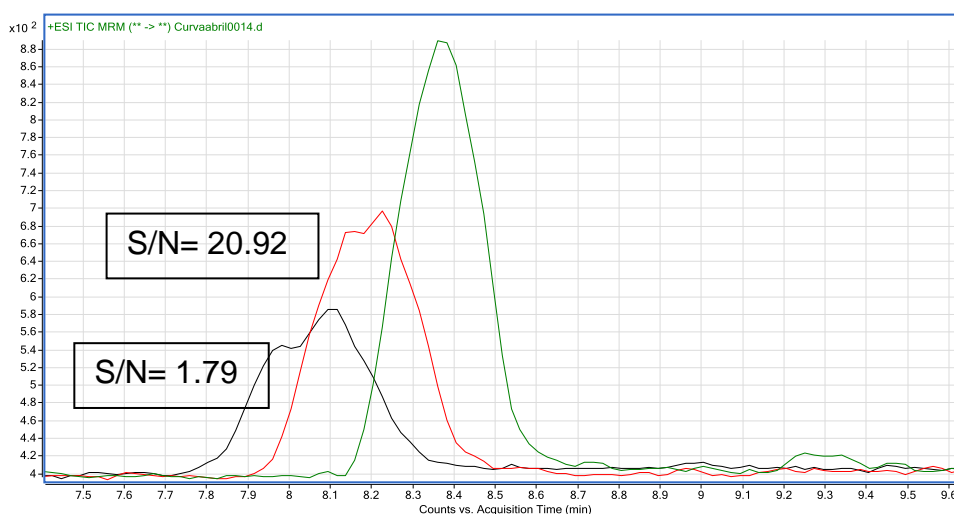


Figura 3. Límite de detección y cuantificación CPX

Tabla 11. Límite de detección y cuantificación CPX

	S/N	Concentración
Límite de detección	1.7946	0.5
Límite de cuantificación	20.9192	3

En la Figura 5 se observan las diferentes curvas obtenidas a partir de las disoluciones preparadas con diferentes concentraciones. Con ello se obtuvo la curva de calibración (Figura 6), la cual se puede apreciar que cuenta con dos zonas lineales. Este gráfico sirvió para determinar las concentraciones de todas las pruebas realizadas en el presente trabajo.

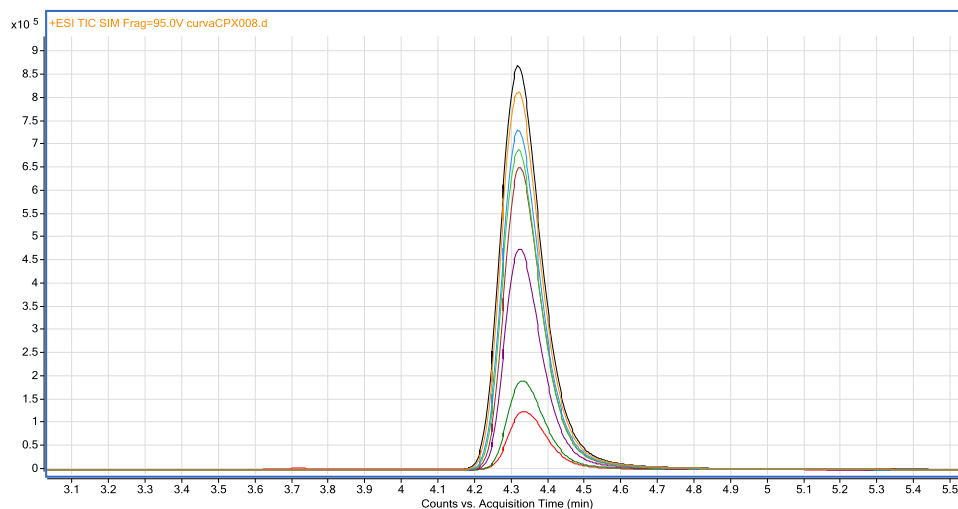


Figura 4. Cromatograma de la curva de calibración CPX

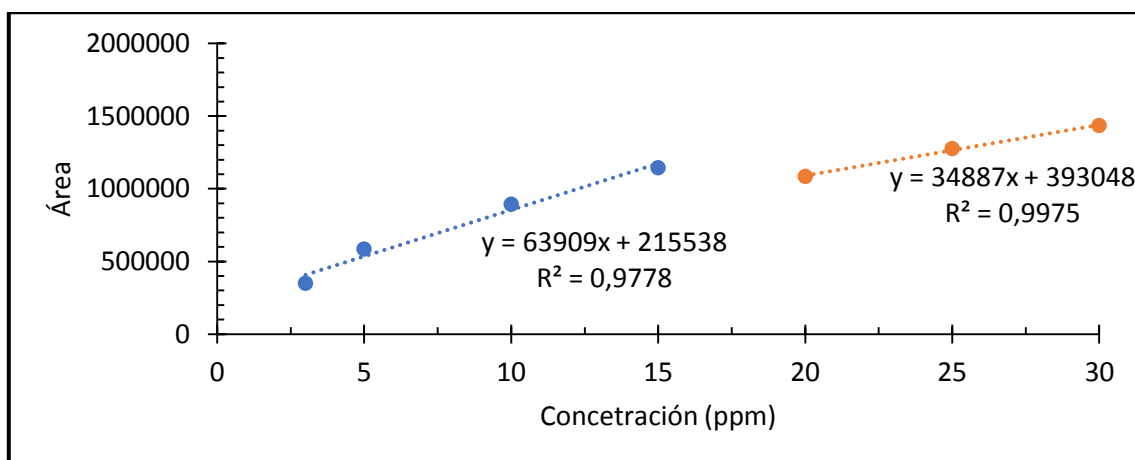


Figura 5. Curva de calibración CPX

Tabla 12. Parámetros de la curva CPX

Parámetros de curva CPX		
Concentración (ppm)	3 – 15	16 -30
Ecuación de la recta	$y = 63909 \cdot x + 215538$	$y = 34887 \cdot x + 393048$
m	63909	34887
B	215538	393048
R	0.9778	0.9975

Finalmente, se realizó lo mismo que el caso anterior, pero con agua potable, obteniendo una curva de calibración (Figura 7) similar a la Figura 6.

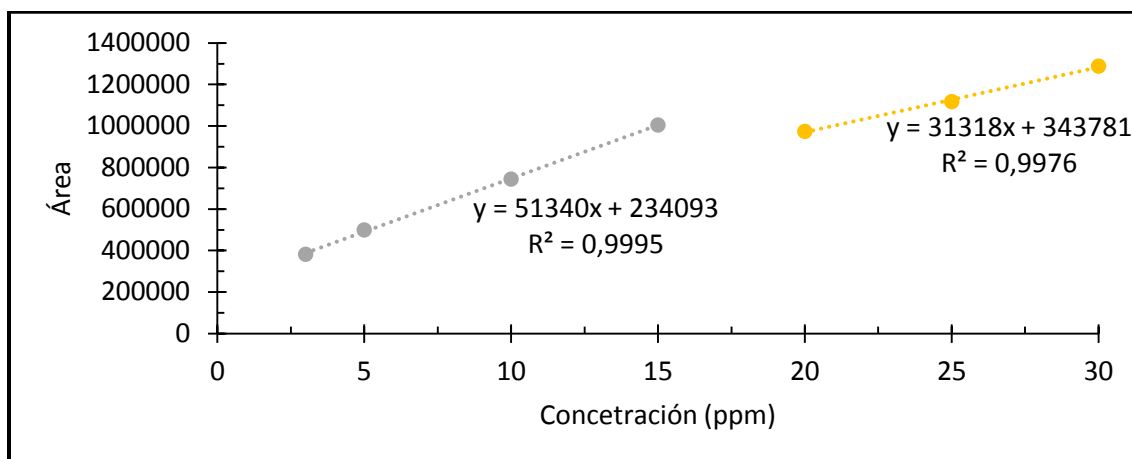


Figura 6. Curva de calibración CPX (Con agua potable)

Tabla 13. Parámetros de la curva CPX (Con agua potable)

Parámetros de curva CPX		
Concentración (ppm)	3 – 15	15 -30
Ecuación de la recta	$y = 51340 \cdot x + 234093$	$y = 21218 \cdot x + 343781$
M	51340	21218
B	234093	343781
R	0.9995	0.9976

ANEXO 3

Curvas de calibración para sulfametoxazol

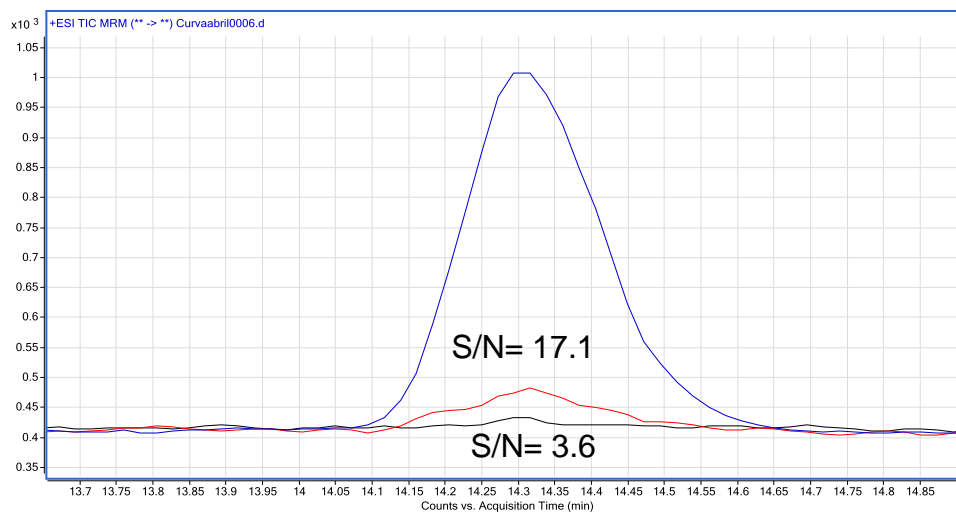


Figura 7. Límite de detección y cuantificación de sulfametoxazol

Tabla 14. Límite de detección y cuantificación

	S/N	Concentración
Límite de detección	3.6287	0.001
Límite de cuantificación	17.1030	0.01

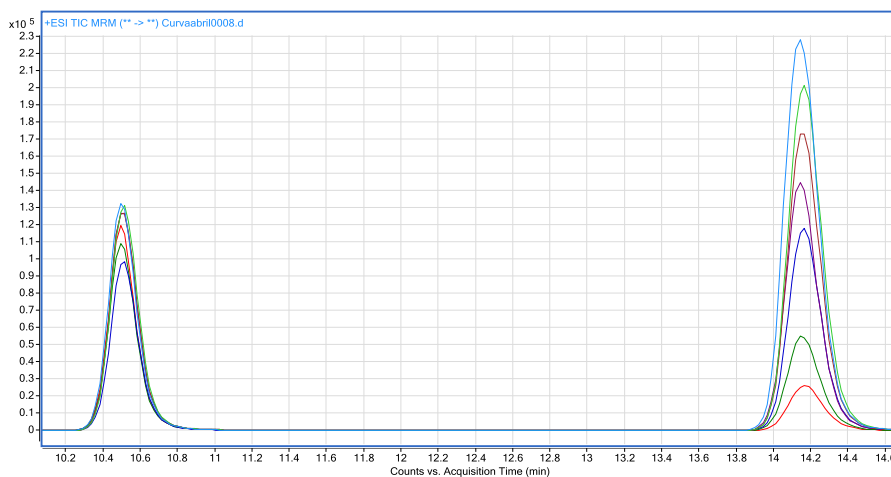


Figura 8. Cromatograma de la curva de calibración para sulfametoxazol

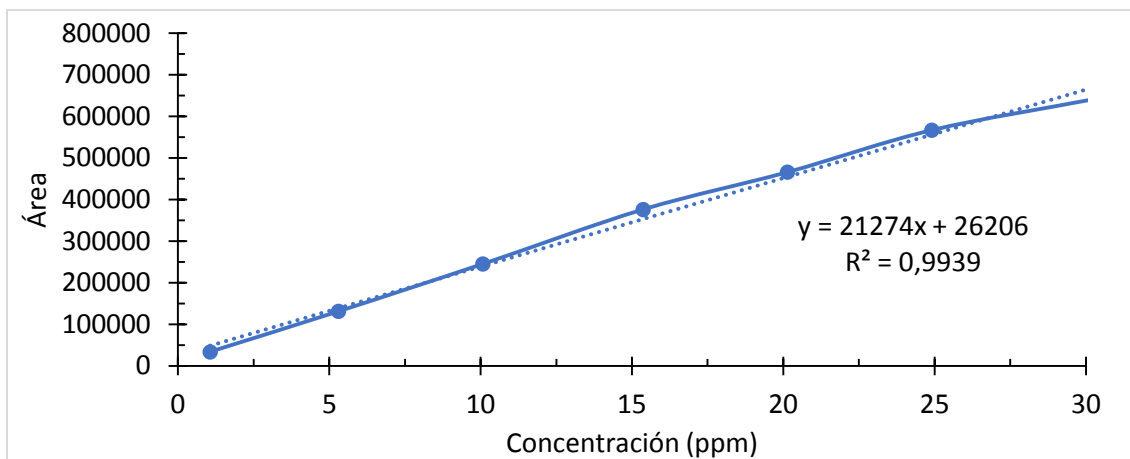


Figura 9. Curva de calibración SMX

Tabla 15. Parámetros de la curva SMX

Parámetros de curva SMX	
Ecuación de la recta	$y = 21274 \cdot x + 26206$
M	21274
B	26206
R	0.9939

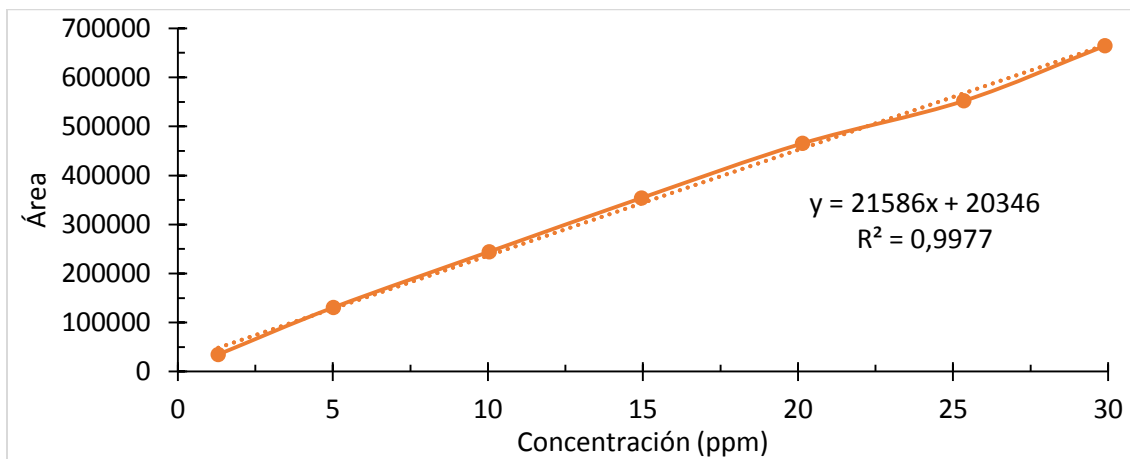


Figura 10. Curva de calibración SMX (Con agua potable)

Tabla 16. Parámetros de la curva SMX (Con agua potable)

Parámetros de curva SMX	
Ecuación de la recta	$y = 21586 \cdot x + 20346$
M	21586
B	20346
R	0.9977

ANEXO 4

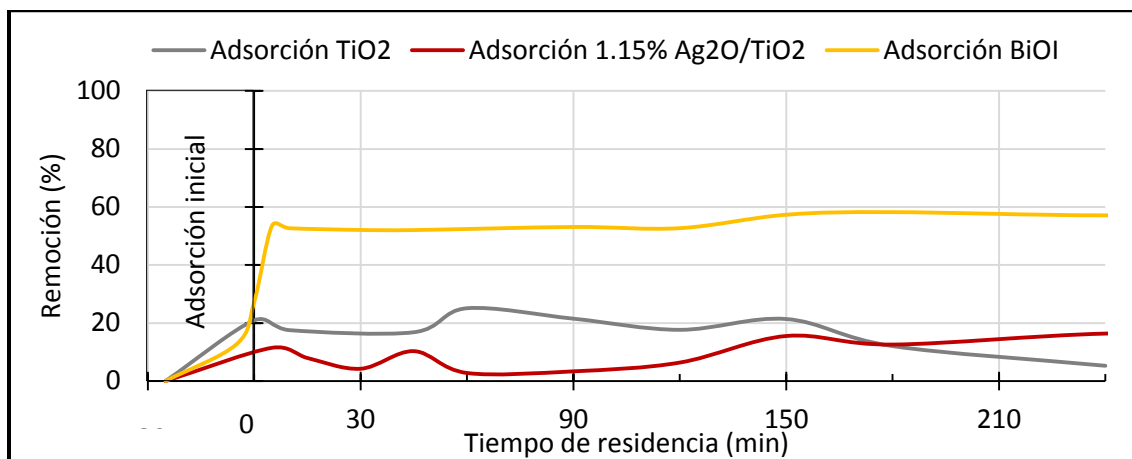


Figura 17. Cinéticas de adsorción de ciprofloxacino

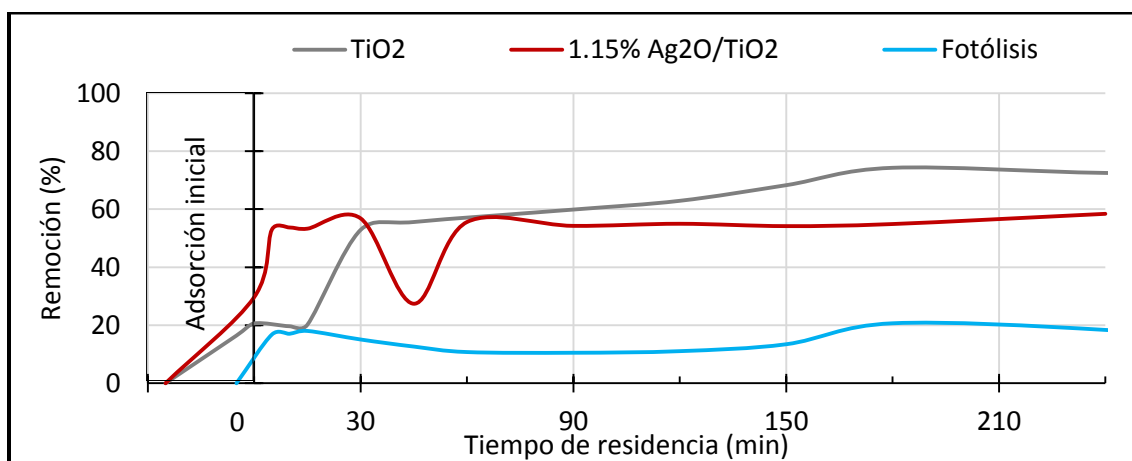


Figura 18. Remoción de ciprofloxacino con luz UV-A

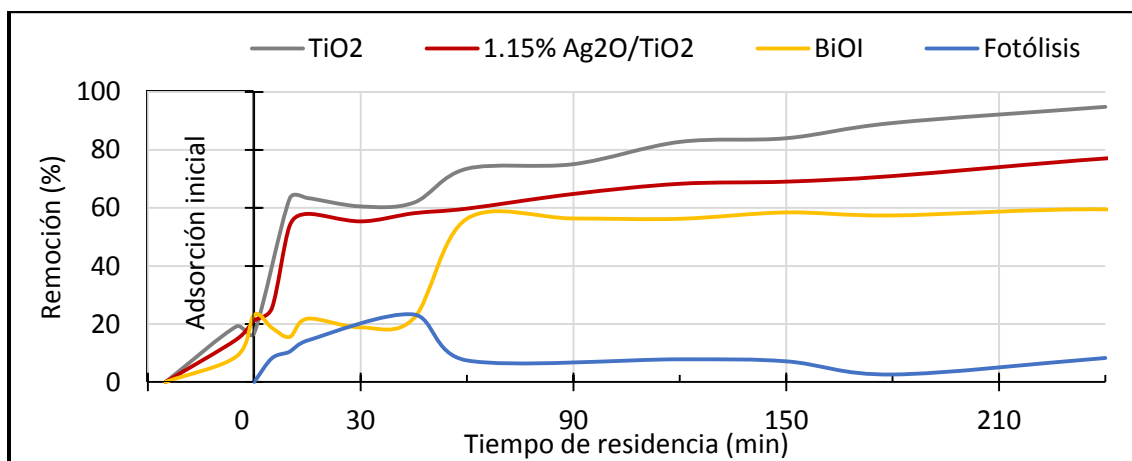


Figura 19. Remoción de ciprofloxacino con luz visible

ANEXO 5

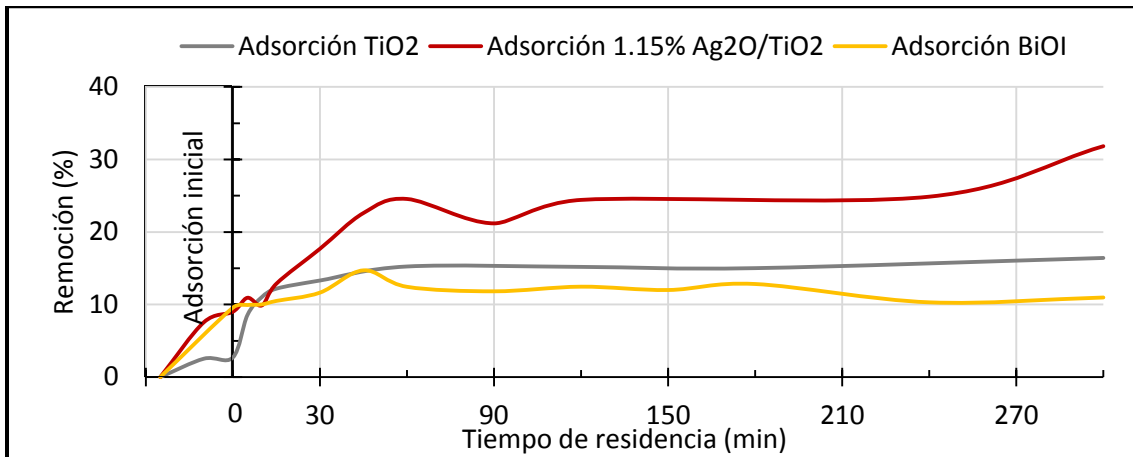


Figura 20. Cinéticas de adsorción de sulfametoxazol

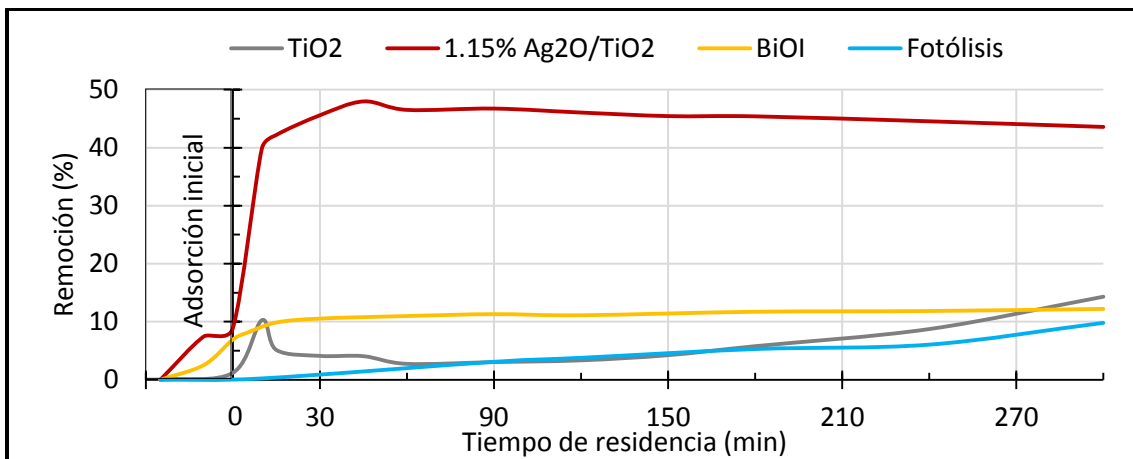


Figura 21. Remoción de sulfametoxazol con luz UV-A

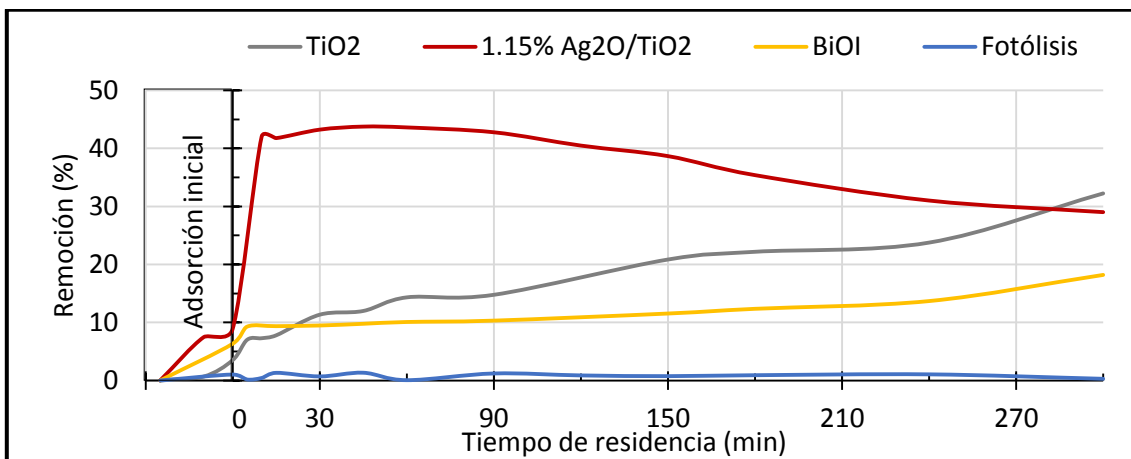


Figura 22. Remoción de sulfametoxazol con luz visible

ANEXO 6

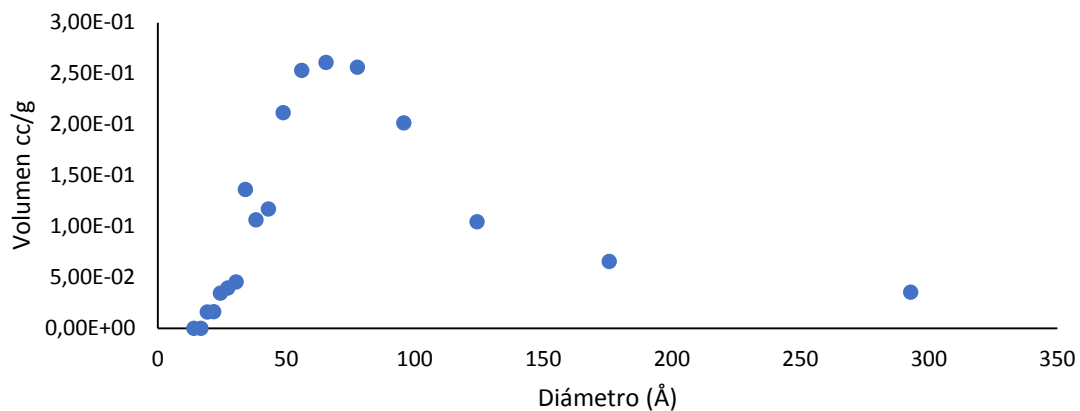


Figura 15. Volumen cc/g vs tamaño de poro de BiOI

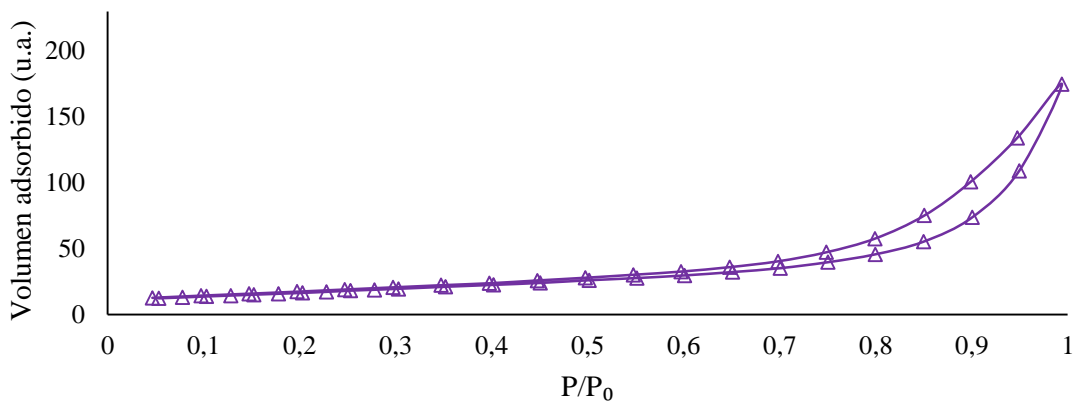


Figura 16. Isotherma de adsorción BiOI