



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUIMICA

Evaluación de la degradación de
acetaminofén mediante el proceso de oxidación avanzada
por fotocatalisis heterogénea
utilizando una malla de titanio recubierta con TiO_2 .

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

I N G E N I E R O Q U I M I C O

P R E S E N T A:

DIANA KAREN ROBLES CISNEROS

Ciudad Universitaria, CD. Mx. 2022





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dra. Luz María Lazcano Arriola
VOCAL: Dr. José Agustín García Reynoso
SECRETARIO: Dr. Sergio Adrián García González
1er. SUPLENTE: M. en C. Alejandra Mendoza Campos
2do. SUPLENTE: Dr. Alfonso Duran Moreno

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 301, EDIFICIO E. FACULTAD DE QUÍMICA.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Sergio Adrián García González _____

SUPERVISOR TECNICO:

Dr. Alfonso Duran Moreno _____

SUSTENTANTE:

Diana Karen Robles Cisneros _____

Agradecimientos

A mi madre Eva Robles por ser la principal promotora de mis sueños, por no dejarme sola, por ser mamá y papá al mismo tiempo y mi mejor maestra, por ser una guerrera y una reina que a pesar de las circunstancias siempre encontraste la manera de impulsarme, por todos los sacrificios, por desear y anhelar siempre lo mejor para mí, gracias por cada consejo y por cada una de tus palabras que me guiaron durante mi vida y el esfuerzo brindado para ayudarme a obtener mi carrera profesional.

A mi hermana Luisa Daniela, por existir, por creer en mí y motivarme a ser un ejemplo de vida, por tener esa confianza en que si lo lograría.

A mi amado Erick Crisostomo por los ánimos, el apoyo, por creer en mí, por tu ayuda para superarme como profesional y como persona día a día, por enseñarme de la vida, por estar ahí en los mejores y peores momentos, por expresarme tu cariño y por consentirme con todo el amor del mundo, por todo lo que hemos compartido y por lo que vamos a seguir compartiendo, gracias por planear ese futuro junto a mí, agradezco con todo mi corazón que seas parte de mi presente.

A Francisco Arce por ser lo suficientemente valiente para ocupar el papel de mi papá, por darme siempre lo mejor, por los grandiosos momentos, por la ayuda para superarme, por ser mi fan número uno, por creer y confiar en mí.

A Ximena Salgado por enseñarme sobre la amistad verdadera, por los consejos, por creer en mí, por ser parte de mis sueños y nutrirme el alma, por orientarme, por toda la ayuda, por compartir inolvidables momentos que llenan mi esencia y mi existir y lo más importante por ser más que una mejor amiga, mi hermana.

A Edgar Peña por ser ese hombro y ese oído en los momentos tristes y alegres, por ayudarme a creer en mí y a superar muchos problemas, por tu paciencia, por tus consejos y enseñanzas, por ser como eres, por siempre subirme el ánimo con tus lindas palabras, por adoptarme como tu hermanita.

Al Dr. Alfonso Durán Moreno por toda la ayuda y por permitirme ser parte de su equipo y realizar la investigación de mi tesis en su espacio de trabajo, por los conocimientos transmitidos, por permitirme desarrollar me y crecer, por los buenos momentos y por todo el cariño.

A mi asesor de tesis, el Dr. Sergio Adrián García González, por darme la oportunidad de realizar este proyecto, porque me oriento y me apoyo en todo momento, porque me impulso para lograr las cosas, por la paciencia y lo más importante, por ser más que un profesor, un excelente amigo.

A Elsa Mendoza por ayudarme y orientarme a ser la mejor versión de mi día a día, por ayudarme en los momentos más difíciles, por ayudarme a sanar y a entender cómo hacer todo con amor, por ayudarme a estar en paz.

A Griselda Luna e Irving Torres por darme los empujones necesarios para atreverme a hacer las cosas, por ayudarme a adaptarme lejos de casa, por las largas horas de charla, por ser los mejores compañeros de trabajo, por las horas de risa, por compartir su comida conmigo, por enseñarme a ir sin miedo.

A Héctor Patricio por orientarme durante mi estancia en el laboratorio y sobre la vida, por aconsejarme y creer en mi potencial, por todas las risas compartidas, por ser una excelente persona.

A mis amigas Daniela Ortiz, Selene Mendoza y mis queridas gemelas Karla e Itzel Miranda por los consejos, buenos momentos y por todo el apoyo brindado.

A SICA, en especial a Diego Castillo, Noel Pineda, Gisel Santos, Mario Cano, Samara Cruz, Gerardo Gerrero, Harpies, Antonio, Tania y a todos aquellos con los que compartí un momento agradable, por todo el tiempo compartido durante la carrera, por las largas horas de risas mientras jugábamos, por los consejos, por la ayuda brindada.

A los miembros del jurado; Dra. Luz María Lazcano Arriola, Dr. José Agustín García Reynoso y M. en C. Alejandra Mendoza Campos por sus valiosos comentarios a este trabajo, por su apoyo y por su disponibilidad.

Al M.en C. Gonzalo López Ojeda por los consejos, fueron siempre útiles, por las múltiples palabras de aliento, por tus orientación.

A mis compañeros y amigos del laboratorio 301 y en especial a Benjamín y Héctor por su apoyo brindado en la experimentación.

Gracias a mi universidad por haberme permitido formarme en ella, gracias a todas las personas que fueron partícipes de este proceso, ya sea de manera directa o indirecta, gracias a todos ustedes por realizar su aporte.

Al proyecto IT102118 titulado “Diseño de un prototipo comercial de una planta paquete de tipo tubular para el tratamiento de aguas residuales con fines de reúso”. Por el apoyo financiero brindado para la realización de este trabajo.

Y a todos mis amigos y compañeros de viaje por todas las tardes y horas de trabajo que nos juntamos a lo largo de nuestra formación, por su apoyo y constancia, al estar en los tiempos más difíciles, por compartir horas de estudio. Gracias por estar siempre allí.

Y a todas esas personas que no creyeron en mí, gracias por darme una razón más para querer lograrlo.

Dedicatoria

Esta tesis está dedicada a mi yo de ahora y en especial a mi niña, lo logramos mi amada yo, gracias por no rendirte. Una meta más cumplida.

Y a la memoria de mis mascotas, quienes fueron mis compañeros en esas noches de desvelo, quienes me animaron en mis peores y mejores momentos.

Resumen.

El presente trabajo nace por la problemática con los cuerpos receptores de agua que hoy en día están contaminados con una variedad de contaminantes orgánicos y que revela la ineficacia de los métodos de tratamiento de agua convencionales empleadas en las plantas de tratamiento de aguas residuales y la necesidad de optar por la tecnología de tratamiento de agua avanzada tales como fotocátalisis con TiO_2 como catalizador.

Una particularidad que cabe destacar con respecto a este tipo de contaminantes es que su introducción en el medio ambiente es continúa debido a su elevada producción y consumo en la actividad humana, por tanto, no necesitan ser persistentes para encontrarse en el medio ambiente y ocasionar efectos negativos.

El objetivo de esta investigación fue evaluar el proceso de remoción del contaminante emergente acetaminofén en fase acuosa mediante el uso de un fotocatalizador de TiO_2 fase anatasa P-25 fijado en un soporte de malla de titanio. Los resultados muestran que la remoción por este medio es viable y se hicieron distintas pruebas para descartar la remoción por algún otro medio. Lo que nos indica que la remoción del contaminante emergente disuelto en agua si puede ser eficiente por medio de esta tecnología.

Si bien hay inconvenientes con las concentraciones tan pequeñas reportadas en la literatura, dichas restricciones son el motor primordial que impulsa la averiguación de novedosas tecnologías que logren ser utilizadas para la remoción de micro contaminantes que no logran ser degradados o pasan desapercibidos por los procedimientos convencionales.

Para este fin, se seleccionó una tecnología de carácter innovador, pero con un mayor crecimiento en los últimos años: la fotocátalisis, recreando un reactor que funcionara bajo los principios de esta tecnología. Donde se experimentó la fotólisis

directa y la fotocatalisis con TiO_2 como catalizador, además que se experimentó sólo con aireación y con la malla sin recubrimiento de catalizador y para cada una de ellas se hicieron pruebas con fenol como compuesto orgánico modelo y con nuestro contaminante problema, acetaminofén, midiendo la eficiencia mediante el decrecimiento en la concentración de ambos contaminantes, la demanda química de oxígeno (DQO) y el carbono orgánico total (COT).

Abstract.

The present work was born because of the problem with the water receiving bodies that are nowadays contaminated with a variety of organic pollutants and that reveals the ineffectiveness of the conventional water treatment methods used in wastewater treatment plants and the need to opt for advanced water treatment technology such as photocatalysis with TiO_2 as a catalyst.

A particularity that should be highlighted with respect to this type of pollutants is that their introduction into the environment is continuous due to their high production and consumption in human activity, therefore, they do not need to be persistent to be found in the environment and cause negative effects.

The objective of this research was to evaluate the removal process of the emerging pollutant acetaminophen in aqueous phase by using a P-25 anatase phase TiO_2 photocatalyst fixed on a titanium mesh support. The results show that removal of this means is feasible and different tests were performed to rule out removal by some other means. This indicates that the removal of the emerging contaminant dissolved in water can be efficient by this technology.

Although there are drawbacks with the very small concentrations reported in the literature, such restrictions are the main driving force behind the search for novel technologies that can be used for the removal of micropollutants that fail to be degraded or go undetected by conventional procedures.

For this purpose, an innovative technology was selected, but with a greater growth in recent years: photocatalysis, recreating a reactor that works under the principles of this technology. Direct photolysis and photocatalysis with TiO_2 as catalyst were experimented, in addition to experimenting only with aeration and with the mesh without catalyst coating, and for each of them tests were made with phenol as model organic compound and with our problem pollutant, acetaminophen, measuring the

efficiency through the decrease in the concentration of both pollutants, chemical oxygen demand (COD) and total organic carbon (TOC).

Índice

Agradecimientos	3
Dedicatoria	7
Resumen.	8
Abstract.	10
1 Capítulo I: Justificación, Objetivo general y objetivos particulares.	19
1.1 Justificación.	19
1.2 Objetivo general.	21
1.3 Objetivos particulares.	21
2 Capítulo II: Introducción.	22
2.1 Generalidades del agua.	22
2.1.1 Contaminación del agua.	22
2.2 Procesos de Oxidación Avanzada.	23
2.3 Semiconductores.	28
2.3.1 Tipos de semiconductores.	30
2.4 Procesos de oxidación de contaminantes.	31
2.4.1 Fotólisis.	31
2.4.2 Fotocatálisis.	32
2.4.2.1 Fotocatálisis heterogénea.	34
2.4.2.2 Factores que influyen en la actividad fotocatalítica.	35
2.5 Oxido de titanio.	37
2.5.1 Fases del dióxido de titanio.	39
2.5.1.1 Anatasa.	43
2.5.1.2 Rutilo.	44
2.6 Fenol.	46

2.6.1	Propiedades químicas _____	47
2.6.2	Toxicología. _____	50
2.6.3	Oxidación del fenol. _____	51
2.7	Contaminantes emergentes. _____	52
2.7.1	Tipos de contaminantes emergentes. _____	53
2.7.2	Acetaminofén. _____	56
2.7.2.1	Características fisicoquímicas. _____	57
3	Capítulo III: Metodología de trabajo. _____	60
3.1	Material. _____	60
3.2	Técnica de operación y experimentación. _____	61
3.2.1	Método analítico; Recubrimiento de la malla. _____	61
3.2.2	Método analítico; Reactor. _____	62
3.2.3	Método analítico; Fenol [C ₆ H ₅ OH]. _____	63
3.2.4	Método analítico; Acetaminofén [C ₈ H ₉ NO ₂]. _____	65
4	Capítulo IV: Resultados experimentales, análisis y discusión. _____	71
4.1	Patrones. _____	71
4.1.1	Fenol. _____	71
4.1.2	Acetaminofén _____	73
4.2	Curvas de degradación. _____	74
4.2.1	Aireación. _____	75
4.2.1.1	Fenol. _____	75
4.2.2	Malla sin catalizador. _____	77
4.2.2.1	Fenol. _____	77
4.2.3	Fotólisis directa. _____	80
4.2.3.1	Fenol. _____	81
4.2.3.2	Acetaminofén. _____	83
4.2.4	Fotocatálisis. _____	84
4.2.4.1	Fenol. _____	85
4.2.4.2	Acetaminofén. _____	87

4.3	Análisis del proceso fotocatalítico. Ventajas sobre el mecanismo de fotólisis directa.	88
4.3.1	Fenol.	89
4.3.2	Acetaminofén.	90
4.4	Demanda Química de Oxígeno (DQO).	91
4.5	Carbono Orgánico Total (COT).	93
4.5.1	Fenol.	94
4.5.1.1	Fotólisis.	94
4.5.1.2	Fotocatálisis.	95
4.5.2	Acetaminofén.	97
4.5.2.1	Fotólisis.	97
4.5.2.2	Fotocatálisis.	98
4.6	Cinética química de las reacciones de oxidación	100
5	Capítulo V: Conclusiones	105
5.1	Comparación de eficiencias entre mecanismos de oxidación.	106
5.2	Recomendaciones.	107
6	Bibliografía	109

Índice de Figuras

<i>Figura 1 Los espacios de banda de los fotocatalizadores -no óxido- (izquierda) y los fotocatalizadores -óxido- a un pH de 7 (derecha) (Shaham-Waldmann & Paz, 2016).</i>	27
<i>Figura 2 Mecanismo de fotocatalisis (Banerjee et al., Appl.Catal.BEnviron.176–177(2015)396).</i>	33
<i>Figura 3 Diagrama de energía de un semiconductor tipo n en contacto con un electrolito (Candal, Bilmes, & Blesa, 2001).</i>	36
<i>Figura 4 Fotocatálisis con heterounión con anatasa y fase de brookita (Byrne, Subramanian, & Pillai, June 2018).</i>	40
<i>Figura 5 Límites de reacción de las transiciones de fase en TiO₂ (Jamieson & Olinger, 1969).</i>	42
<i>Figura 6 Estructura de la anatasa.</i>	43
<i>Figura 7 Estructura del Rutilo.</i>	45
<i>Figura 8 Fórmula estructural del Fenol.</i>	47
<i>Figura 9 Ruta simplificada de oxidación fotocatalítica e Fenol; (Santos et al., 2002)</i>	49
<i>Figura 10 Síntesis del paracetamol a partir de p-aminofenol y anhídrico acético.</i>	57
<i>Figura 11 Paracetamol.</i>	58
<i>Figura 12 Mecanismo fotocatalítico de degradación de paracetamol.</i>	59
<i>Figura 13 Malla de titanio de tipo micro.</i>	61
<i>Figura 14 Reactor.</i>	62
<i>Figura 15 Lámpara UV de 15W, de tubo de vidrio de cuarzo de 304.8 mm de largo y 2cm de diámetro, con salida de espectro de 253.7nm</i>	64
<i>Figura 16 Máximo de absorbancia 243 nm en buffer pH5.8. (Vasquez Ribera & Copare Morales, 2012).</i>	66
<i>Figura 17 Máximo de absorbancia 243.1 nm</i>	67
<i>Figura 18 Espectrofotómetro ultravioleta -visible marca Varian, modelo Cary 50.</i>	69
<i>Figura 19 Curva patrón de Fenol.</i>	72
<i>Figura 20 Curva patrón de Acetaminofén.</i>	74

<i>Figura 21 Cinética de oxidación de fenol, 20 mg/L utilizando mecanismo de aireación.</i>	<u>76</u>
<i>Figura 22 Cambio de coloración en el experimento de oxidación de fenol, 20 mg/L usando mecanismo de aireación.</i>	<u>77</u>
<i>Figura 23 Cinética de oxidación de fenol, 20 mg/L utilizando malla sin recubrir.</i>	<u>79</u>
<i>Figura 24 Cambio de coloración en el experimento de oxidación de fenol, 20 mg/L utilizando malla sin recubrir.</i>	<u>79</u>
<i>Figura 25 Cinética de oxidación de fenol, 20 mg/L utilizando mecanismo de fotólisis directa.</i>	<u>82</u>
<i>Figura 26 Cambio de coloración en el experimento de oxidación de fenol, 20 mg/L por el mecanismo de fotólisis directa.</i>	<u>82</u>
<i>Figura 27 Cinética de oxidación de acetaminofén, 1 mg/L utilizando el método de fotólisis directa.</i>	<u>84</u>
<i>Figura 28 Cinética de oxidación de fenol, 20 mg/L utilizando mecanismo de fotocatalisis.</i>	<u>86</u>
<i>Figura 29 Cambio de coloración en el experimento de oxidación de fenol, 20 mg/L usando mecanismo de fotocatalisis.</i>	<u>86</u>
<i>Figura 30 Cinética de oxidación de acetaminofén, 1 mg/L utilizando el método de fotocatalisis.</i>	<u>88</u>
<i>Figura 31 Comparación de los resultados obtenidos por la disminución de la concentración de fenol por fotocatalisis (negro) y por fotólisis (naranja).</i>	<u>89</u>
<i>Figura 32 Comparación de los resultados obtenidos por la disminución de la concentración de acetaminofén por fotocatalisis (negro) y por fotólisis (naranja).</i>	<u>90</u>
<i>Figura 33 Remoción de DQO por fotólisis en solución de fenol.</i>	<u>92</u>
<i>Figura 34 Remoción de DQO por fotocatalisis en solución de fenol.</i>	<u>93</u>
<i>Figura 35 Remoción de COT en solución de fenol de 20 mg/L mediante fotólisis.</i>	<u>95</u>
<i>Figura 36 Remoción de COT en solución de fenol de 20 mg/L mediante fotocatalisis.</i>	<u>96</u>
<i>Figura 37 Comparación de los resultados obtenidos por la remoción de COT en solución de fenol por fotocatalisis (naranja) y por fotólisis (negro).</i>	<u>97</u>

Figura 38 Remoción de COT en solución de acetaminofén de 1 mg/L mediante fotólisis. _____ 98

Figura 39 Remoción de COT en solución de acetaminofén de 1 mg/L mediante fotocátalisis. _____ 99

Figura 40 Comparación de los resultados obtenidos por la remoción de COT en solución de acetaminofén por fotocátalisis (naranja) y por fotólisis (negro). ____ 100

Figura 41 Orden 1 para el método de oxidación por fotólisis para el acetaminofen. _____ 103

Índice de Tablas

<i>Tabla 1 Propiedades físicas de la anatasa.....</i>	<i>44</i>
<i>Tabla 2 Propiedades físicas del rutilo.....</i>	<i>45</i>
<i>Tabla 3 Especificaciones de las sustancias que se usaron en esta prueba.....</i>	<i>65</i>
<i>Tabla 4 Correlación de datos concentración-absorbancia para el Fenol.....</i>	<i>72</i>
<i>Tabla 5 Correlación de datos concentración-absorbancia de Acetaminofén para la elaboración de la curva patrón.</i>	<i>73</i>
<i>Tabla 6 Correlación de datos tiempo-concentración de degradación de Fenol sólo con aireación.</i>	<i>76</i>
<i>Tabla 7 Correlación de datos tiempo-concentración de degradación de Fenol con la malla sin recubrir.</i>	<i>78</i>
<i>Tabla 8 Correlación de datos tiempo-concentración de degradación de Fenol por el mecanismo de fotólisis directa.</i>	<i>81</i>
<i>Tabla 9 Correlación de datos tiempo-concentración de degradación de acetaminofén por el mecanismo de fotólisis directa.</i>	<i>83</i>
<i>Tabla 10 Correlación de datos tiempo-concentración de degradación de Fenol por el mecanismo de fotocátalisis.....</i>	<i>85</i>
<i>Tabla 11 Correlación de datos tiempo-concentración de degradación de acetaminofén por el mecanismo de fotocátalisis.....</i>	<i>87</i>
<i>Tabla 12 Cinética de reacciones (Petrucci et al., 2011).</i>	<i>102</i>
<i>Tabla 13 Constantes cinéticas de degradación del fenol.</i>	<i>104</i>
<i>Tabla 14 Constantes cinéticas de degradación del acetaminofén.....</i>	<i>104</i>

1 Capítulo I: Justificación, Objetivo general y objetivos particulares.

1.1 Justificación.

Por su capacidad y aparente abundancia, el agua se ha convertido en el vertedero común para muchas industrias y zonas urbanas, los cuales integran a este fluido; productos químicos orgánicos, inorgánicos, microbianos, metales pesados, etc. que desembocan en las aguas dulces y que acaban por contaminar como consecuencia suelos, subsuelos, mantos acuíferos y el agua salada de los mares dejando a millones de personas e incontables animales privados del derecho al agua limpia (Fagan et al., 2015).

La modificación de las propiedades del agua es debido a la múltiple ocupación que la gente le da, por lo que la sociedad científica ha centrado sus esfuerzos en el análisis de los contaminantes químicos en el medio ambiente pues actualmente su presencia es mayor.

En la actualidad, y debido a tecnologías más avanzadas, se han encontrado compuestos que no acceden en la lista de contaminantes orgánicos persistentes puesto que son de diferente origen y naturaleza química, cuya presencia en el medio ambiente no se estima significativamente en términos de concentración, lo que los hace pasar inadvertidos; sin embargo poseen el potencial de acarrear un efecto ecológico, así como efectos adversos sobre la salud, el concepto que se le da a dichos compuestos es “contaminantes emergentes”.

Se ha predeterminado que dichos compuestos acceden en el ambiente por medio de varias fuentes y vías, cuyos criterios de calidad ambiental todavía no se han podido especificar, lo que justifica por qué las plantas de procedimiento convencionales de aguas residuales no estén diseñadas para eliminarlos.

Los contaminantes emergentes entienden una vasta gama de características fisicoquímicas, como la de los fármacos y las cuales tienen la posibilidad de llegar a las aguas subterráneas y contaminar los acuíferos o bien permanecer retenidas en el suelo y acumularse logrando dañar al ecosistema y a los humanos por medio de la cadena trófica.

La mayor parte de los medicamentos que en la actualidad se consumen, no son plenamente absorbidos por el cuerpo y son excretados para después pasar a las aguas residuales y aguas superficiales y esto es gracias a la extensa disponibilidad sin receta, su alta efectividad y su bajo precio, por ejemplo, el paracetamol es uno de los más importantes agentes responsables de sobredosis accidentales e intencionales que conllevan a consultar a los servicios de urgencias (Roig Bondia, 2014).

Por otro lado, se encuentran los fenoles quienes ocupan un espacio prominente entre los más grandes contaminantes de las aguas subterráneas, gracias a su alta toxicidad y a los efectos carcinogénicos y mutagénicos que tienen la posibilidad de provocar en los seres vivos, todo lo anterior ha llevado al fenol a ser estudiado y se estableció en una norma mexicana el método para la determinación de fenoles totales en el agua, el cual sirve de referencia para la comparación de la disminución en la concentración (Diaz-Urbe et al., 2015).

La mala calidad del agua expone la ineficacia de los métodos convencionales empleados en las plantas tratamiento de aguas residuales y la necesidad de optar por una mejor tecnología como, por ejemplo, los procesos de oxidación avanzada (POA).

La fotocatalisis es un claro ejemplo de los POA y está dividida en fotocatalisis homogénea, en la cual tanto medio como catalizador se hallan en el mismo estado (Ozonificación, Fenton, entre otros) y fotocatalisis heterogénea, en la cual el

catalizador (generalmente solido) está en una etapa distinto al medio a intentar (Pillai et al., 2014).

El proceso de fotocátalisis heterogénea con TiO_2 fue planteado para la supresión de diferentes tipos de contaminantes presentes en agua, no obstante, la recuperación del catalizador es un proceso complejo, y como resultado de esta limitación, en la actualidad se fomenta la indagación de diferentes técnicas de inmovilización del TiO_2 , así como diversos tipos de sustrato (Herrmann, 1999).

1.2 Objetivo general.

Evaluar el proceso de remoción del contaminante emergente acetaminofén en fase acuosa mediante el uso de un fotocatalizador de TiO_2 fase anatasa P-25 fijado en un soporte de malla de titanio.

1.3 Objetivos particulares.

- Determinar las condiciones óptimas del sistema de reacción para la degradación de los dos compuestos de prueba, fenol y acetaminofén por medio de fotocátalisis.
- Evaluar la eficiencia de remoción de los contaminantes con respecto al tiempo para analizar el efecto de la fotocátalisis en el proceso de oxidación y determinar sus coeficientes cinéticos.

2 Capítulo II: Introducción.

2.1 Generalidades del agua.

El agua, junto con el aire, la tierra y la energía constituyen los cuatro recursos básicos en que se apoya el desarrollo humano, convirtiendo al agua en uno de los recursos naturales fundamentales, ya que sin este importante recurso no pueden vivir la mayoría de los seres vivos.

Más del 97% de agua total del planeta se encuentra en los océanos y otras masas salinas, y no están disponibles para muchos usos. Del 3% restante, más del 2% se encuentra en estado sólido, resultando prácticamente inaccesible (Ali & Sreekrishnan, 2001).

En las diversas actividades en la que el ser humano utiliza agua, se modifican sus características, por lo que la comunidad científica ha centrado sus esfuerzos en el estudio de los contaminantes químicos cuya presencia en el medio ambiente tiene mayor presencia.

2.1.1 Contaminación del agua.

El agua es un recurso natural indispensable para la vida. Constituye una necesidad primordial para la salud, por ello debe considerarse uno de los derechos humanos básicos.

Uno de los mayores problemas mundiales en la actualidad es la falta de acceso de agua dulce y potable. Si, además, le sumamos el problema de la contaminación del agua, se empeora el panorama.

El ciclo natural del agua tiene una gran capacidad de autorregulación. Pero esta misma capacidad y su aparente abundancia hace que sea el vertedero habitual de

muchos residuos, los cuales pueden incluir productos químicos orgánicos e inorgánicos y metales pesados, procedentes de fuentes industriales, agrícolas y de uso urbano con una variedad de contaminantes orgánicos, inorgánicos y microbianos que desembocan en las aguas dulces y que acaban por contaminar también el agua salada (Fagan et al., 2015).

En nuestro mundo actual, millones de personas se ven privadas del derecho al agua limpia y otros millones más no tienen acceso a un saneamiento adecuado. La segunda causa de muerte infantil en el mundo a comienzos del siglo XXI es el agua sucia. La mala salud asociada a los déficits de agua y saneamiento afecta a la productividad y el crecimiento económico, reforzando las desigualdades características de los actuales modelos de globalización y confinando en ciclos de pobreza a los hogares vulnerables (Kevin Watkins, 2006).

La mala calidad del agua revela la ineficacia de los métodos de tratamiento de agua convencionales empleadas en las plantas de tratamiento de aguas residuales y la necesidad de optar por la tecnología de tratamiento de agua avanzada tales como fotocátalisis con TiO_2 como catalizador (Byrne et al., 2018).

2.2 Procesos de Oxidación Avanzada.

Los tratamientos de contaminantes en fase acuosa basados en la generación de radicales hidroxilo, llevados a cabo a una presión y temperatura cercanas a las condiciones ambientales, fueron denominados en 1987 como “*procesos de oxidación avanzada*”, *Advanced Oxidation Processes (AOP's)* en su terminología inglesa. En este grupo de tratamientos se incluyen todos los procesos catalíticos y no catalíticos en los que la formación de radicales hidroxilo (OH^{\cdot}) da lugar a la oxidación de la materia orgánica (Ahmed et al., 2011).

Los AOP's son aquellos tratamientos terciarios que están basados en la generación de especies fuertemente oxidantes, que tiene como objetivo principal la eliminación

de compuestos solubles no biodegradables, presentes en las aguas residuales, por medio de cambios en su estructura química.

El proceso consiste en una oxidación química hasta la mineralización completa de los contaminantes. El agente oxidante principal es una especie radical denominada hidroxilo (OH^{\bullet}) con una elevadísima capacidad oxidante y con tiempos de reacción muy cortos. Debido a la altísima reactividad de estas especies es posible eliminar los compuestos orgánicos logrando así una reducción de DQO, COT y toxicidad en las aguas residuales tratadas. Además, la generación de radicales se realiza a partir de oxígeno, agua oxigenada y/o catalizadores soportados, por lo que los subproductos de reacción son únicamente agua y dióxido de carbono (Zheng et al., 2009).

El radical hidroxilo es una especie altamente reactiva, con un elevado potencial redox (2.80 V) mayor que muchos de los oxidantes convencionalmente empleados (Ahmed et al., 2011).

La versatilidad de los AOP's se encuentra en el hecho de que ofrecen diferentes maneras de producir los radicales hidroxilos. Así, la generación de radicales hidroxilo se puede acelerar e incrementar por la combinación de algunos agentes oxidantes como ozono (O_3), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), radiación UV, sales de hierro [Fe (II) y Fe (III)] y catalizadores como dióxido de titanio (TiO_2) (Ruiz Fernández, 2007).

Los AOP's se pueden clasificar en procesos homogéneos en donde el sistema es usado en una sola fase (ósea, un catalizador disuelto) y heterogéneos que hacen uso de sistemas gas-líquido-sólido, donde el catalizador es un sólido soportado.

El proceso fotocatalítico heterogéneo consiste en incidir sobre el catalizador, radiación con fotones de energía igual o mayor que su banda de energía prohibida (*band gap*). No obstante, la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 tiene el

inconveniente de activarse con radiación en la región ultravioleta (Carbajo Olleros, 2013).

El proceso fotocatalítico tiene lugar a partir de la irradiación del TiO_2 con luz de una energía suficiente como para igualar o superar el *band-gap* del semiconductor, produciendo la excitación de un electrón de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC). De este modo se crean pares electrón-hueco (e^-/h^+) que pueden migrar a la superficie del catalizador, quedando atrapadas en sitios superficiales y reaccionar con las especies adsorbidas. Los huecos (estados vacíos) que se forman en la banda de valencia del sólido, reaccionan con especies que ceden electrones, como moléculas de agua o iones hidroxilos unidos a la superficie del catalizador, generando los radicales hidroxilos ($\text{OH}\cdot$), principales responsables de la degradación de la materia orgánica. A su vez, los electrones que llegan a la banda de conducción pueden reaccionar con una especie aceptora como el O_2 , dando lugar a radicales O_2^- , que participan adicionalmente en la oxidación de la materia orgánica (Prieto-Rodríguez et al., 2013).

- Procesos homogéneos:
 - a) Sin irradiación:
 - Ozonización en medio alcalino (O_3/OH).
 - Ozonización con peróxido de hidrógeno ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) y ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\cdot\text{OH}$).
 - Peróxido de hidrógeno y catalizador [$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe (II)}$].
 - Electroquímica: Oxidación anódica y Electro-Fenton.
 - b) Con irradiación:
 - b₁) Energía procedente de radiación ultravioleta (UV).
 - Ozonización y radiación ultravioleta (O_3/UV).
 - Peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$).
 - Ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$).
 - Foto-Fenton [$\text{Fe (II)}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$].

- b₂) Energía procedente de ultrasonidos (US).
 - Ozonización y ultrasonidos (O₃/US).
 - Peróxido de hidrógeno y ultrasonidos (H₂O₂/US).

- Procesos heterogéneos:
 - a) Sin irradiación:
 - Ozonización catalítica (O₃/Cat.).
 - b) Con irradiación:
 - Ozonización fotocatalítica (O₃/TiO₂/UV).
 - Fotocatálisis heterogénea (H₂O₂/TiO₂/UV).

(Ruiz Fernández, 2007).

Las ventajas de los procesos de oxidación avanzada son:

- No sólo cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento con carbón activado), sino que lo transforman químicamente.
- Se consigue la mineralización completa del contaminante.
- Usualmente no generan lodos que a su vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración.
- No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.
- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos.
- Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada reduciendo los contaminantes persistentes que no son tratables mediante procesos fisicoquímicos y biológicos convencionales, convirtiéndolos en contaminantes menos complejos que cambian su olor, color, pH, etc.
- En muchos casos, consumen mucha menos energía que otros métodos.

- Permiten transformar contaminantes refractarios en productos tratables por métodos más económicos.
- Reducen el uso de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro, al no emplearlos en los procesos del tratamiento de aguas.

(Domènech et al., 2004).

Los fotocatalizadores se han dividido en dos categorías; fotocatalizadores óxido y fotocatalizadores no óxido como se muestra en la Figura 1 donde se comparan los espacios de banda entre dichos fotocatalizadores.

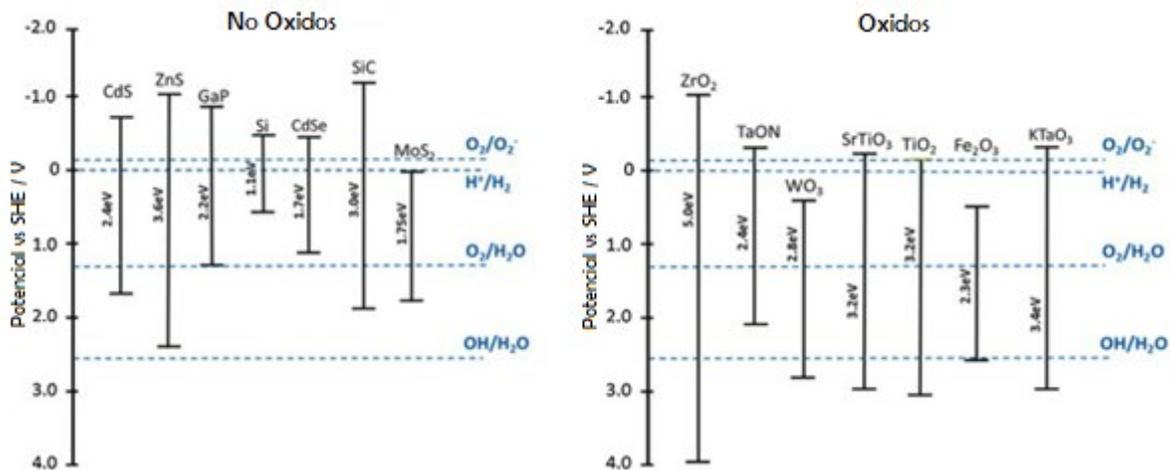


Figura 1 Los espacios de banda de los fotocatalizadores -no óxido- (izquierda) y los fotocatalizadores -óxido- a un pH de 7 (derecha) (Shaham-Waldmann & Paz, 2016).

La tendencia general, es que los óxidos metálicos presentan bandas de valencia muy positivas, que facilitan las reacciones de oxidación, con una baja absorción del espectro visible (por sus valores de band-gap).

En cambio, los semiconductores no-óxidos presentan bandas de conducción más negativas, que facilitan las reacciones de reducción, con absorción en el espectro visible, sin embargo, es común que sufran fotocorrosión.

2.3 Semiconductores.

La teoría cuántica de los sólidos ha establecido una completa y rigurosa descripción de los niveles de energía de un semiconductor, de la naturaleza de los portadores de carga y de las leyes que gobiernan su movimiento.

Los semiconductores de interés en fotocátalisis son sólidos donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita. El solapamiento de los orbitales atómicos promueve una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que forman bandas de estados electrónicos permitidos. Entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos “permitidos”; cada uno de estos intervalos es una “banda de energía prohibida” o *band-gap*. A los fines de la fotocátalisis y de la mayoría de las propiedades químicas y físicas de los sólidos, las bandas que limitan al *band-gap* de interés son la banda de valencia (BV), de menor energía, y la banda de conducción (BC), de mayor energía. Ambas bandas surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia y, según su grado de ocupación, contienen los niveles ocupados más altos y los niveles desocupados más bajos.

Del valor de este ancho de banda óptico dependen las características electrónicas del material, si es mayor a 4 eV es denominado dieléctrico y si es cercana o igual a cero se le denomina metal, en cualquier otra circunstancia se denomina semiconductor (Candal et al., 2001).

Los electrones en exceso de átomos donadores se ubican en estados localizados con energía, E_d , próxima al fondo de la banda de conducción. Dichos átomos pueden oxidarse, transfiriendo electrones a la banda de conducción. La presencia

de estas impurezas donadoras aumenta la densidad de electrones en BC. En estos semiconductores; de tipo n , los portadores de carga son mayoritariamente electrones. Análogamente, las impurezas aceptoras, deficitarias en electrones con respecto al material de base, generan niveles localizados vacíos de energía, E_a , próxima a EV. Estos átomos pueden reducirse tomando electrones de la banda de valencia y aumentando la densidad de huecos o estados vacíos que se forman en la banda de valencia del sólido (disminuye la concentración de electrones) en BV. En estos semiconductores, de tipo p , los portadores de carga son mayoritariamente huecos (Candal et al., 2001).

Cuando los átomos aislados se ensamblan para formar moléculas, sus orbitales atómicos dan lugar a la formación de orbitales moleculares. A medida que la atomicidad de la molécula aumenta, se incrementa el número de orbitales moleculares y de energías permitidas para los electrones que se ubican en ellos. La formación de una red cristalina tridimensional puede interpretarse como un caso límite de esta situación, en el cual el número de átomos que componen la “molécula” tiende a infinito. De esta forma, se origina una configuración electrónica con un gran número de estados deslocalizados con energías permitidas muy parecidas. Este alto grado de superposición de niveles energéticos da lugar a la formación de bandas continuas (Hashimoto et al., 2005).

Los semiconductores pueden actuar como catalizadores que puedan dar lugar a fotorreacciones sensibilizadas; en este sentido existen materiales con propiedades idóneas para desarrollar este tipo de procesos. Estos materiales son económicamente asequibles e incluso muchos de ellos están presentes en la naturaleza, participando en procesos químicos. Además, muchos de estos materiales se excitan con luz no demasiado energética, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide en la superficie terrestre ($\lambda > 310 \text{ nm}$) (Alonso-Vante, 2003).

2.3.1 Tipos de semiconductores.

- Semiconductores intrínsecos.

Para que haya conducción eléctrica debe haber electrones (e^- exceso de electrones) en la banda de conducción y huecos (h^+ , ausencia de electrones) en la banda de valencia, siendo entonces el valor del *band-gap* el que define el tipo de material.

Si $E_g = 0$, las bandas están superpuestas y aun en el cero absoluto habrá electrones en la banda de conducción (e^- BC) y huecos en la banda de valencia (h^+ BV). Tal es el caso de los conductores.

Si $E_g > 0$, el material en el cero absoluto es un aislante, pero su conductividad aumentará con la temperatura a medida que su banda de conducción se vaya poblando de electrones. Por ejemplo, si $E_g \ll k BT$, el material será un buen conductor aun a temperaturas relativamente bajas, pues los electrones podrán pasar de una banda a la otra con intercambio de muy poca energía. Si, por el contrario, el valor de E_g es grande, el material se comportará como un aislante a temperaturas relativamente altas. Los valores intermedios de E_g dan origen a los denominados semiconductores (Hashimoto et al., 2005).

- Semiconductores extrínsecos.

Otra forma de introducir electrones y huecos en un semiconductor es agregándole pequeñas cantidades de donadores o aceptores de electrones, es decir átomos con exceso o defecto de electrones respecto de los que constituyen la red del semiconductor (Hashimoto et al., 2005).

Cuando se introduce un átomo donador, sus electrones en exceso se ubican en estados localizados con energía, levemente menor a la correspondiente al borde inferior de la banda de conducción. Estos compuestos pueden oxidarse pues los átomos donadores inyectan electrones en la banda de conducción. Los

semiconductores de esta clase se denominan de tipo n y sus portadores de carga son mayoritariamente electrones.

En forma análoga, cuando se introduce una impureza aceptora, se generan niveles localizados vacíos de energía, ligeramente mayor a la correspondiente al límite superior de la banda de valencia. Estos materiales pueden reducirse tomando electrones de la banda de valencia y aumentando la densidad de huecos de la misma. En esta clase de semiconductores, los portadores de carga mayoritarios son los huecos y se denominan semiconductores de tipo p (Hashimoto et al., 2005).

2.4 Procesos de oxidación de contaminantes.

Los AOP's constituyen una de las tecnologías más utilizadas en el tratamiento de las aguas contaminadas con productos orgánicos recalcitrantes provenientes de industrias. Entre estos procesos los de mayor perspectiva, según varios autores, son los de la fotooxidación en sus dos variantes: fotólisis y fotocátalisis.

2.4.1 Fotólisis.

La fotólisis, también llamada foto-disociación o foto-descomposición, es una reacción química es la cual un compuesto o molécula es descompuesto por medio de fotones. Este mecanismo no está limitado sólo a la luz visible, sino a cualquier tipo de radiación con energía suficiente para efectuar el mecanismo de ruptura (como la radiación ultravioleta, rayos X o rayos gama).

La luz ultravioleta es parte del espectro electromagnético de radiación, la cual está situada entre las bandas de rayos X y la luz visible, con longitudes de onda que van desde 180 hasta 400 nanómetros. La luz UV que se genera en las llamadas lámparas de UV, es radiada por tubos de cuarzo que contienen vapor de mercurio, el cual es el emisor. Cuando se induce una corriente eléctrica en los polos, se

genera un arco voltaico que ioniza a los átomos de este metal (Hg), en donde los electrones incrementan su energía hasta que son convertidos en fotones de luz UV. Se ha utilizado en tratamiento y degradación de compuestos orgánicos que la energía contenida en la radiación UV es capaz de romper los enlaces de la molécula, generando subproductos iniciales de oxidación.

Al incrementar la concentración de los compuestos orgánicos, este mecanismo es ineficiente y se tienen que emplear agentes oxidantes secundarios de manera que puedan obtenerse, por reacciones complementarias con la luz UV, radicales hidroxilo, los cuales degradarán con mayor eficiencia dicha materia orgánica (López Ojeda G. , 2010).

2.4.2 Fotocatálisis.

El mecanismo de fotocatálisis (Figura 2) se basa en la transferencia de carga a través de la interfaz formada entre un semiconductor que es irradiado y una solución acuosa. En esta interfaz hay una densidad local de carga diferente a la del seno de ambas fases, produciéndose un campo eléctrico que actúa como fuerza impulsora en el proceso de transferencia de carga.

La fotocatálisis es iniciada por el fotocatalizador (por ejemplo, el semiconductor TiO_2) siendo bombardeado con fotones de la luz UV (de una fuente artificial o luz solar). Estos fotones “causan” que los electrones (e^-) en la superficie del fotocatalizador para convertirse en un material 'excitado' en la banda de valencia si la energía de los fotones es mayor que el intervalo de banda, esto hace que el e^- a suba a la banda de conducción. Una vez que el e^- ha subido a la banda de conducción (e^-_{CB}), se forma un agujero positivo en la banda de valencia (h^+_{VB}).

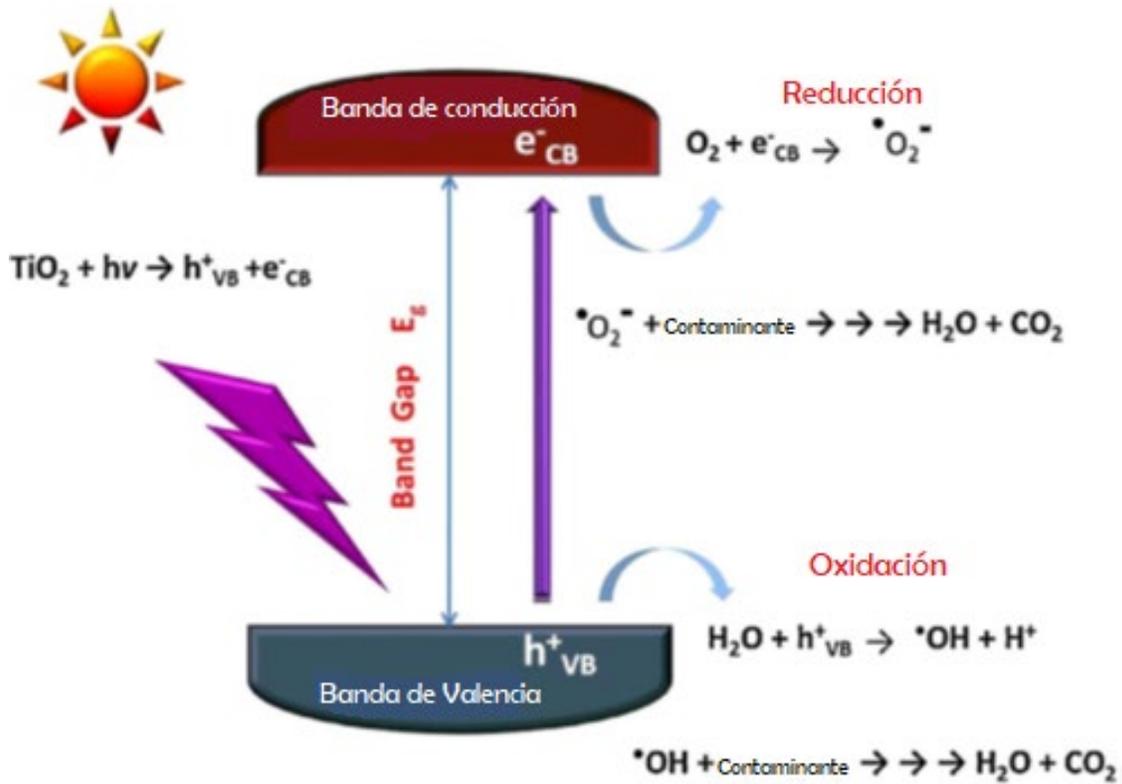


Figura 2 Mecanismo de fotocatalisis (Banerjee et al., Appl.Catal.BEnviron.176–177(2015)396).

El proceso de fotocatalisis heterogénea con TiO₂ ha sido propuesto para la eliminación de diversos tipos de contaminantes presentes en agua, sin embargo, la recuperación del catalizador es un proceso complejo, y como consecuencia de esta limitación, actualmente se fomenta la investigación de diferentes técnicas de inmovilización del TiO₂, así como diferentes tipos de sustrato.

La reacción de fotocatalisis generalmente se puede dividir en cinco pasos independientes:

- 1) Transferencia masiva de contaminantes orgánicos en la fase líquida a la superficie de TiO₂.

- 2) Adsorción de los contaminantes orgánicos sobre el fotón activado TiO_2 superficie (es decir, la activación de la superficie por la energía fotónica).
- 3) Reacción de fotocatalisis para la fase adsorbida en la superficie de TiO_2 .
- 4) Desorción de los intermedios desde la superficie de TiO_2 .
- 5) Transferencia de masa de los intermedios desde la región de interfaz al fluido a granel (Herrmann, 1999).

La fotocatalisis está dividida en fotocatalisis homogénea, en la cual tanto medio como catalizador se encuentran en el mismo estado (Ozonificación, Fenton, entre otros) y fotocatalisis heterogénea, en la cual el catalizador (generalmente solido) se encuentra en una fase diferente al medio a tratar.

2.4.2.1 Fotocatalisis heterogénea.

La fotocatalisis heterogénea es definida por la IUPAC como “el cambio en la velocidad de una reacción química o su iniciación por acción de radiación ultravioleta, visible o infrarroja en presencia de una sustancia (el fotocatalizador), habitualmente un semiconductor (SC) que absorbe luz en forma directa o indirecta a través de un sensibilizador y está involucrado en la transformación química de los demás participantes de la reacción”. Por su parte, el estado excitado del fotocatalizador interactúa repetidamente con los participantes de la reacción, formando intermediarios reactivos y regenerándose luego de cada ciclo de interacciones (Pillai et al., 2014) (Zheng et al., 2009).

En la fotocatalisis heterogénea se incluyen transformaciones moleculares foto-inducidas o reacciones que tienen lugar en la superficie de un catalizador. Así, dependiendo del sitio donde se produzca la excitación inicial, la fotocatalisis puede dividirse en dos tipos de procesos:

- i. Fotorreacción catalizada: cuando la fotoexcitación inicial ocurre en la molécula adsorbida en la superficie del catalizador, que es la que interacciona con el catalizador en su estado fundamental.
- ii. Fotorreacción sensibilizada: cuando la excitación tiene lugar en el catalizador, de manera que éste es el que transfiere electrones o energía a la molécula adsorbida en estado fundamental (Alonso-Vante, 2003).

2.4.2.2 Factores que influyen en la actividad fotocatalítica.

El contacto entre un semiconductor y un electrolito induce un reordenamiento de cargas hasta que el sistema se equilibra eléctricamente. Se genera así un gradiente de potencial tanto del lado de la solución como del sólido.

Sobre el semiconductor se forma una capa (capa de Helmholtz) ya sea por adsorción de iones o moléculas, por dipolos orientados o por la formación de enlaces superficiales entre el sólido y las especies en solución. Las cargas opuestas en el semiconductor (electrones, huecos, donadores ionizados o estados aceptores) no están localizados solamente en el plano de la interfaz, (como ocurre en la interfaz metal-solución) sino que se distribuyen a lo largo de una distancia finita hacia adentro del semiconductor. Cuando se conecta un semiconductor con una solución o con un metal, los niveles de Fermi de ambas fases se igualan, por transferencia de carga en la dirección adecuada. Cuando el semiconductor se pone en contacto con una solución acuosa, la transferencia de carga a través de la interfaz (para igualar E_F con el nivel de Fermi de la solución, ($E_{F \text{ redox}}$) genera cargas netas en el semiconductor y en la solución (advértase que las cargas libres en el sólido son electrones o huecos, y en solución son iones). En solución, existen fenómenos adicionales de separación de cargas que, en cierto modo, fijan el potencial en la superficie del sólido. Si la transferencia de carga hacia la solución produce un déficit de electrones en las cercanías de la superficie, el nivel de Fermi del sólido baja hasta igualarse con el de la solución. En cambio, el nivel de Fermi de la solución

permanece prácticamente constante, porque la densidad de estados ocupados es suficientemente grande (en este sentido, el comportamiento de la interfaz semiconductor-electrolito es análoga al de la juntura semiconductor-metal). El potencial en la superficie del sólido permanece constante (“clavado en la superficie”), ya que depende sólo de la composición de la solución. En consecuencia, al bajar el nivel de Fermi del sólido, las bandas de valencia y de conducción se “curvan” (Candal et al,2001.).

La curvatura (o *doblado*) es hacia arriba en caso de transferencia de los portadores mayoritarios (en este caso, electrones) hacia la solución, generándose una región de agotamiento, como se muestra en la Figura 3, pero en el caso contrario, cuando la transferencia de carga promueve una acumulación de portadores mayoritarios, se forma una región de acumulación.

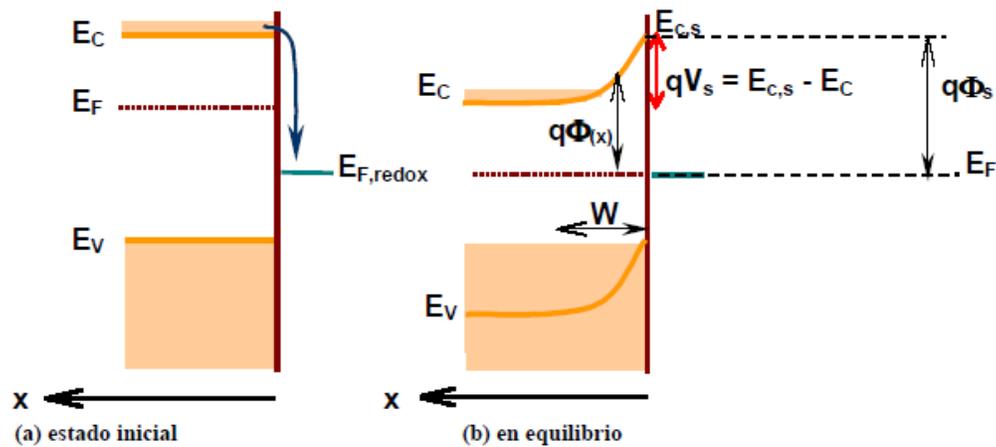


Figura 3 Diagrama de energía de un semiconductor tipo n en contacto con un electrolito (Candal, Bilmes, & Blesa, 2001).

2.5 Óxido de titanio.

El titanio, el noveno elemento más común en la corteza terrestre, es un metal que se encuentran comúnmente en las plantas y los animales. El titanio interactúa de forma natural con el oxígeno para formar óxidos de titanio, que se encuentran comúnmente en los minerales, polvos, arenas y suelos autóctonos. Es de los fotocatalizadores más investigados hasta el momento, especialmente en la degradación de contaminantes orgánicos e inorgánicos, ello es debido a que se trata de un compuesto que presenta una elevada estabilidad química que lo hace apto para trabajar en un amplio rango de pH, al mismo tiempo que es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano (UVA), no es tóxico, es fácil de producir y barato (Alonso-Vante, 2003).

El dióxido de titanio puro es un polvo fino y blanco que proporciona un pigmento blanco y brillante. Se ha utilizado durante siglos en una gama de productos industriales y de consumo, lo que incluye pinturas, revestimientos, adhesivos, papel, plásticos y caucho, tintas de impresión, telas y tejidos recubiertos, así como cerámicas, revestimientos de suelos, materiales para techos, cosméticos, dentífricos, jabones, agentes para el tratamiento de agua, productos farmacéuticos, colorantes alimentarios, productos para el automóvil, protectores solares y catalizadores (chemicalsafetyfacts.org, 2019).

El efecto fotocatalítico de dióxido de titanio se conoce desde 1972 cuando se observó que, expuesto al sol, el TiO_2 podría producir disociación fotocatalítica del agua. Este comportamiento se debe a la pequeña fracción de radiación ultravioleta contenida en el espectro electromagnético solar (4%) para provocar una reacción de oxidación. La *band-gap* de este material es de 3.2 eV, que corresponde a una radiación de longitud de onda inferior a 387 nm (región ultravioleta), por lo que la estimulación energética a la que dan lugar los fotones UV es suficiente para generar el par e^-/h^+ y desencadenar la reacción redox (Fujishima & Honda, 1972).

El TiO_2 es por diversas razones el semiconductor más utilizado en aplicaciones ambientales, en primer lugar, es porque muchos compuestos orgánicos tienen un potencial de oxidación por encima de la banda de valencia del óxido de titanio y por este motivo pueden ser oxidados fotocatalíticamente por este material. En segundo lugar, el potencial redox del par $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^*$ se encuentran dentro del dominio del salto de banda del material. Además de la elevada resistencia del TiO_2 a la corrosión fotoinducida unida a su bajo costo e inocuidad hacen que este material sea el más idóneo para su aplicación en procesos de oxidación avanzada basados en fotocátalisis heterogénea (Hashimoto et al., 2005).

Cuando los átomos aislados se ensamblan para formar moléculas, sus orbitales atómicos dan lugar a la formación de orbitales moleculares. A medida que la atomicidad de la molécula aumenta, se incrementa el número de orbitales moleculares y de energías permitidas para los electrones que se ubican en ellos. La formación de una red cristalina tridimensional puede interpretarse como un caso límite de esta situación, en el cual el número de átomos que componen la “molécula” tiende a infinito. De esta forma, se origina una configuración electrónica con un gran número de estados deslocalizados con energías permitidas muy parecidas. Este alto grado de superposición de niveles energéticos da lugar a la formación de bandas continuas (Hashimoto et al., 2005).

Los fotocatalizadores basados en dióxido de titanio son de mayor interés para propósitos ambientales que otros semiconductores. Sin embargo, es necesario mejorar su fotoactividad. Se han desarrollado diversos métodos para incrementar la actividad fotocatalítica del TiO_2 , tales como: doparlo con metales nobles, aumentar el área superficial o preparar semiconductores compuestos (Martínez et al., 2003).

2.5.1 Fases del dióxido de titanio.

El dióxido de Titanio, TiO_2 , es un óxido metálico de transición que forma diferentes polimorfos: brookita, anatasa y rutilo; este último es el más denso ($4.22\text{-}4.26\text{ g/cm}^3$) y es una fase estable a alta temperatura. Las fases tetragonales (anatasa y rutilo) se han encontrado en las películas delgadas depositadas por espurreo, rocío pirolítico y solgel. La fase ortorómbica (brookita) se forma bajo condiciones hidrotérmicas específicas y/o en presencia de pequeñas cantidades de sodio por el método de sol-gel. Aunque la anatasa es termodinámicamente menos estable que el rutilo, su formación es cinéticamente favorecida a temperaturas menores de 600°C . Esta fase ofrece una alta área de superficie y una gran densidad superficial de sitios activos para la adsorción. Además, se ha encontrado que esta es la fase más activa para fotocatalisis (Herrmann, 1999).

El pH del medio juega un rol muy importante determinando las velocidades de hidrólisis y condensación. El pH también influye sobre la estructura cristalina del TiO_2 , por lo general el medio muy ácido ayuda a la formación de partículas con contenido de rutilo, mientras que los medios básicos orientan hacia la formación de anatasa (Rodríguez et al., 2005).

La fase anatasa se considera la fase activa más fotocatalítica debido a su gran banda prohibida, 3.2 eV seguida por el rutilo el cual tiene una banda prohibida de 3.0 eV y el umbral de absorción de las fases anatasa y rutilo para muestras con elevada cristalinidad corresponden a longitudes de onda de 384 y 410 nm , respectivamente (Watanabe et al., 1999).

Mientras anatasa comúnmente se considera la fase más fotocatalíticamente activa de TiO_2 , se han realizado estudios que han informado de que el uso de dos fases (anatasa y brookita o anatasa y rutilo) como una heterounión puede mejorar la actividad fotocatalítica cuando se compara con el uso de anatasa sola. Esta mejora se debe al efecto que tiene en la separación del transportador de carga, ya que

conduce a atrapar los electrones en la fase de rutilo y minimiza la recombinación del electrón-agujero. Los electrones de estado "excitados" en la banda de conducción en una fase pueden transferirse a la banda de conducción de otra fase. Esta transferencia reduce la velocidad de recombinación del electrón-agujero y mejora la actividad fotocatalítica de la luz visible. Esto es similar a las hetero-uniones entre dos fotocatalizadores diferentes (Byrne et al., 2018).

En la Figura 4 se puede observar la distancia que tiene la banda de valencia con la banda de conducción para el caso de anatasa y brookita.

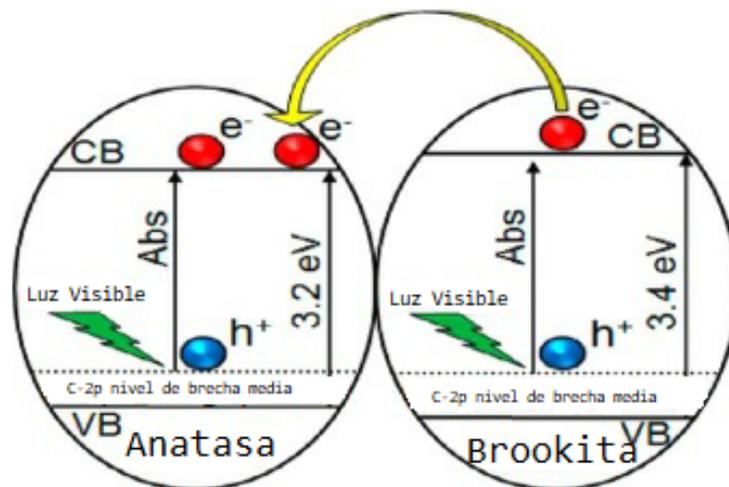


Figura 4 Fotocatálisis con heterounión con anatasa y fase de brookita (Byrne, Subramanian, & Pillai, June 2018).

Numerosos estudios utilizan el material de referencia, P-25 (previamente fabricado por Degussa, pero ahora hecha por Evonik Industries), que es una fase mixta (anatasa y rutilo) TiO_2 fotocatalizador, para la comparación con el trabajo siendo completado. Se considera que el rendimiento mejorado de este material se debe a su gran área de superficie específica. El material nanocristalino, formado por pirolisis de llama generalmente está compuesto por 80% en peso de anatasa y 20% en peso de rutilo. Sin embargo, se debe tener precaución al comparar la

fotoactividad de los materiales en función de la proporción de cada fase, ya que el método de síntesis tiene un impacto significativo en el tamaño de las partículas y el área de superficie (Byrne et al., 2018).

Tanto el rutilo como la anatasa presentan los grupos octaédricos de átomos de oxígeno en torno a un átomo de titanio, la forma en la que estos grupos se disponen es lo que diferencia a ambas formas cristalinas (Fernández Ibáñez, 2003).

A pesar de que la *band-gap* experimental de anatasa de ~3.2 eV es más grande comparado con ~3.0 eV para rutilo, el rendimiento fotocatalítico de la anatasa generalmente se considera superior al del rutilo, ya que es más estable. Esto es atribuido a una mayor densidad de estados localizados y consecuente a los radicales hidroxilo adsorbidos en la superficie, parámetro que contribuye a mejorar el rendimiento (Hanaor & Sorrell, 2011).

Debido a las diferentes estructuras cristalinas asociadas de los dos polimorfos, se ha informado que la anatasa tiene una entalpía de superficie inferior y menor energía libre de superficie que el rutilo. Por lo tanto, se espera que “la humectación” de la anatasa por agua sea menor que la del rutilo ya que generalmente las energías libres de superficie más altas contribuyen a la hidrofilia. Cabe señalar que no hay informes de que el rutilo exhibe niveles más altos de especies adsorbidas (Hanaor & Sorrell, 2011).

La fotoactividad de anatasa y rutilo ha sido examinado e interpretado por Sclafani y Herrmann (Sclafani & Herrmann, 1996) con referencia a las densidades de las especies adsorbidas en la superficie. Este estudio demostró que niveles más altos de radicales adsorbidos en la superficie anatasa da lugar a significativamente mayor fotoactividad que el rutilo. Se informó que este resultado era debido a un área de superficie más alta, así como a una fotoactividad más alta por unidad de superficie. Un resultado similar fue encontrado por Augustynski (Augustynski, 1993), quien

informó que las especies peroxo en la superficie de la anatasa estaban ausentes en comparación con la superficie de rutilo (Hanaor & Sorrell, 2011).

Desde una perspectiva termodinámica, la recristalización más rápida de la anatasa podría deberse a la energía libre de la superficie inferior de este polimorfo, a pesar de la baja energía libre de Gibbs del rutilo. Es decir, la mayor energía libre de superficie de los cristales de rutilo puede favorecer la cristalización de anatasa. Cabe señalar que es posible formar rutilo bajo las condiciones cercanas a la temperatura ambiente (Hanaor & Sorrell, 2011).

La transición informada de las temperaturas de inicio, según lo determinado por la difracción de rayos X (XRD), parecen converger alrededor de 600 C. Aunque es difícil determinar el comportamiento intrínseco del titanio, se acepta que esto es la región de la temperatura de inicio de la anatasa al rutilo. Esto se puede ver en la Figura 5 (Hanaor & Sorrell, 2011).

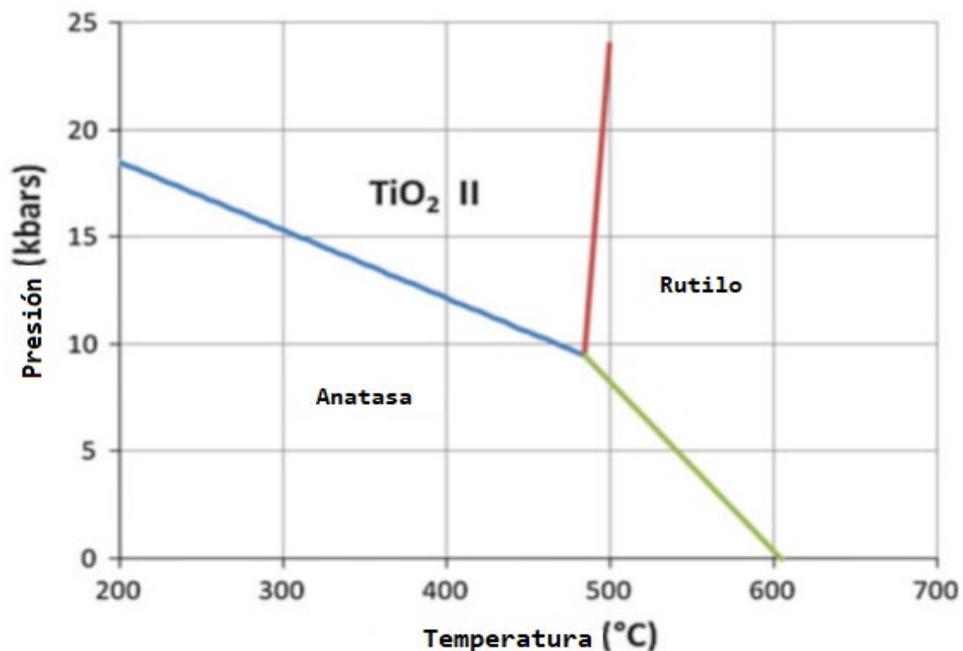


Figura 5 Límites de reacción de las transiciones de fase en TiO₂ (Jamieson & Olinger, 1969).

2.5.1.1 Anatasa.

La fase anatasa presenta un nivel de Fermi ligeramente más alto que el rutilo, capacidad más baja para absorber oxígeno y un grado de hidroxilación (número de grupos hidroxilos en la superficie) más alto (Tanaka et al., 1991).

La estructura cristalográfica de la anatasa (Figura 6) presenta igualmente coordinación 6:3 aunque su estructura es diferente a la del rutilo, ambos (rutilo y anatasa) son dos polimorfismos del TiO_2 tetragonal.

La Figura 6 muestra la estructura de la anatasa la cual se describe en la Tabla 1. La Figura 6.a detalla la celda unidad de cristalización que presenta la anatasa y la Figura 6.b la disposición electrónica de los átomos de titanio y oxígeno que adoptan en esta forma cristalográfica.

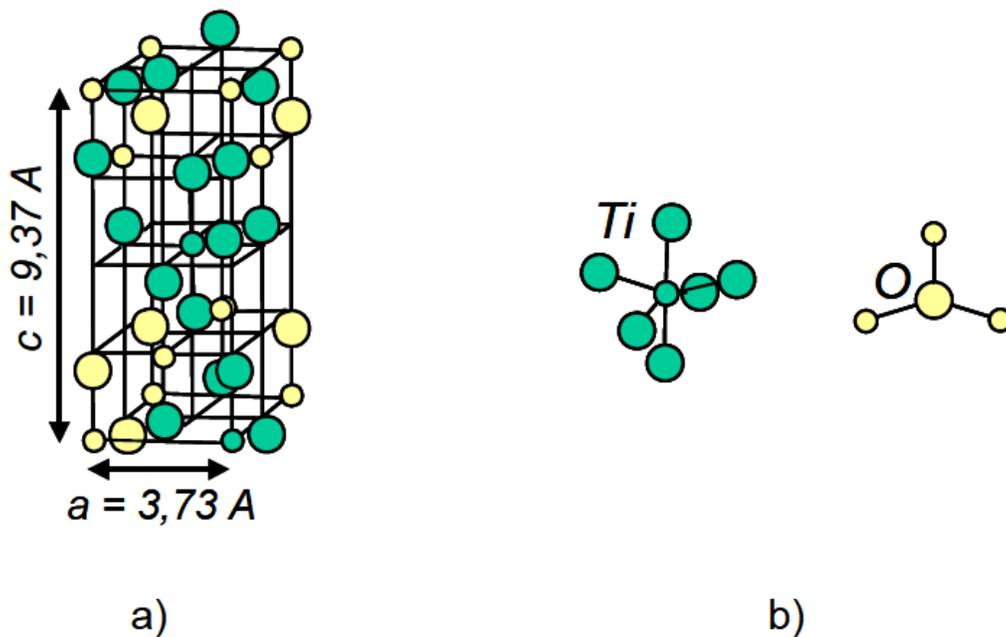


Figura 6 Estructura de la anatasa.

Se puede observar que tiene coordinación 6:3, es decir, cada átomo de Ti está rodeado por seis átomos de O y cada átomo de O se ve rodeado por tres de Ti.

Tabla 1 Propiedades físicas de la anatasa.

Propiedad	Anatasa	
Estructura cristalina	Tetragonal	
Átomos por unidad de celda (Z)	4	
Densidad (kg m ⁻³)	3894	
Solubilidad en H ₂ O	Insoluble	
Calculo indirecto de la band-gap	(eV)	3.23-3.59
	(nm)	345.4-383.9
Band-gap experimental	(eV)	~3.2
	(nm)	~387
Índice de refracción	2.54,2.49	
Dureza (Mohs)	5.5-6	
Módulo de volumen (GPa)	183	

2.5.1.2 Rutilo.

La estructura del TiO₂ se basa en la coordinación octaédrica del Ti⁴⁺ que se encuentra rodeado de átomos de O₂⁻; un grupo de TiO₆ donde el átomo de titanio (catión) se localiza en el centro de la celda unitaria y está rodeado por seis átomos de oxígeno (aniones) situados en las esquinas formando un octaedro (Figura 7), Dependiendo de cómo se establezcan las uniones entre los octaedros unitarios, aparecen las cuatro modificaciones cristalinas mencionadas anteriormente. De este modo, la anatasa y rutilo cristalizan en el sistema tetragonal mientras que la brookita lo hace en el ortorrómbico y la β-TiO₂ en la monoclinica.

La estructura cristalina del rutilo se describe comúnmente mediante cadenas de octaedros de TiO₆ donde el átomo de titanio (catión) se localiza en el centro de la celda unitaria y está rodeado por seis átomos de oxígeno (aniones).

En el rutilo cada octaedro está en contacto con 10 octaedros vecinos, dos compartiendo las caras de los pares de oxígeno y ocho compartiendo las esquinas de los átomos de oxígeno. Tiene seis átomos por celda unitaria y todos los átomos

de los mismos elementos son equivalentes por simetrías en las esquinas de un octaedro distorsionado (Landmann et al., 2012).

La Figura 7 muestra la estructura del rutilo, TiO_2 tetragonal y en la Tabla 2 están detalladas las propiedades físicas. La Figura 7.a detalla la celda unidad de cristalización que presenta el rutilo y la Figura 7.b la disposición electrónica de los átomos de Titanio y Oxígeno que adoptan en esta forma cristalográfica.

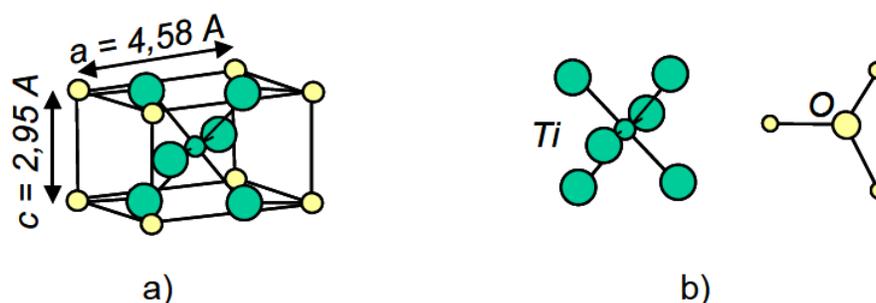


Figura 7 Estructura del Rutilo.

Se puede observar que tiene coordinación 6:3, es decir, cada átomo de Ti está rodeado por seis átomos de O y cada átomo de O se ve rodeado por tres de Ti.

Tabla 2 Propiedades físicas del rutilo.

Propiedad	Rutilo	
Estructura cristalina	Tetragonal	
Átomos por unidad de celda (Z)	2	
Densidad (kg m^{-3})	4250	
Solubilidad en H_2O	Insoluble	
Calculo indirecto de la band-gap	(eV)	3.02-3.24
	(nm)	382.7-410.1
Band-gap experimental	(eV)	~3.0
	(nm)	~413
Índice de refracción	2.79, 2.903	
Dureza (Mohs)	6-6.5	
Módulo de volumen (GPa)	206	

2.6 Fenol.

El fenol es un sólido cristalino entre incoloro y blanco, que posee un olor característico dulce y alquitranado cuando se encuentra en forma pura; a temperatura ambiente se encuentra también como un polvo blanco; en contacto con el aire, sus cristales son altamente higroscópicos y toman una coloración entre rosada y rojiza cuando se oxida ante la luz.

El fenol es una sustancia tanto manufacturada como natural. El fenol se usa para fabricar plásticos. También se usa como desinfectante en productos de limpieza domésticos y en productos de consumo.

Los fenoles ocupan un lugar prominente entre los mayores contaminantes de las aguas subterráneas, debido a su alta toxicidad y a los efectos carcinogénicos y mutagénicos que pueden causar en los seres humanos. Estos compuestos y sus derivados están presentes en las aguas residuales provenientes de la industria de adhesivos, antisépticos, petroquímica, pinturas, textiles, plantas de plaguicidas, entre otras.

Los métodos más comunes para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con fenoles utilizan la combinación de procesos biológicos, físicos y químicos. La principal desventaja de los procesos biológicos es el incremento de la cantidad de biomasa como consecuencia de la biodegradación, la cual requiere manejo y disposición y muchas veces implican la formación de moléculas relativamente complejas o compuestos químicos tóxicos y los métodos físicos no implican transformaciones químicas; por lo general este tipo de procedimientos transfieren componentes de una fase a otra, pero no los eliminan.

Adicionalmente, el tratamiento químico de fenoles, como la cloración, conduce a la formación de fenoles clorados y sus derivados han sido reportados como compuestos tóxicos.

Entre otras alternativas para el tratamiento de aguas con fenoles se encuentran los procesos de oxidación avanzada y entre ellos las tecnologías fotocatalíticas. (Díaz-Urbe et al., 2015).

2.6.1 Propiedades químicas

Su temperatura de fusión es de 38°C y su punto de ebullición de 181°C. Es cáustico. La preparación comercial es un líquido ya que es menos volátil disuelto, regularmente en agua. El fenol es un reactivo inflamable, altamente corrosivo. Es soluble en alcohol, glicerol, petróleo y es completamente soluble en agua.

El fenol posee en su estructura un anillo bencénico el cual se ilustra en la Figura 8, y tiene un grupo hidroxilo en lugar de uno de los átomos de hidrógeno propio del benceno(C₆H₆).

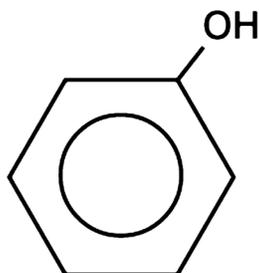


Figura 8 Fórmula estructural del Fenol.

Gracias a la presencia del anillo bencénico dentro de su estructura, el Fenol posee la capacidad de estabilizarse. Esta posibilidad de estabilización del Fenol hace que pueda perder con relativa facilidad el Hidrógeno de su grupo Hidroxilo, haciendo que se comporte como un ácido débil.

El fenol es muy susceptible a la oxidación, ya que experimentarán la oxidación antes que otras especies susceptibles de ser oxidadas y en consecuencia las protegerán frente a esos ataques oxidantes, pues actúa como un agente de captura de radicales. El mecanismo por el cual se lleva a cabo la oxidación catalítica del fenol es por la vía de radicales libres. La escisión del átomo de Hidrógeno perteneciente al grupo Hidroxilo del Fenol, es sucedida por la estabilización por resonancia del radical feniloxilo resultante. El radical así formado puede continuar oxidándose con facilidad; el manejo de las condiciones de oxidación y del tipo de agente oxidante empleado, puede conllevar a la formación de productos tales como dihidroxibenceno, trioxibenceno y/o quinonas.

En la Figura 9 se puede observar que la oxidación fotocatalítica del fenol es llevada a cabo por la ruptura de los enlaces dando hidroquinona y catecol, como primeros intermedios de reacción. La oxidación de estos intermedios da lugar a p-benzoquinona y o-benzoquinona respectiva y posteriormente la oxidación de las p-benzoquinona y o-benzoquinona da como productos ácidos orgánicos de cadena corta, entre los que se encuentran los ácidos maléico, oxálico, acético y fórmico, de los cuales se espera llegar a productos más simples como lo son el CO_2 y el H_2O .

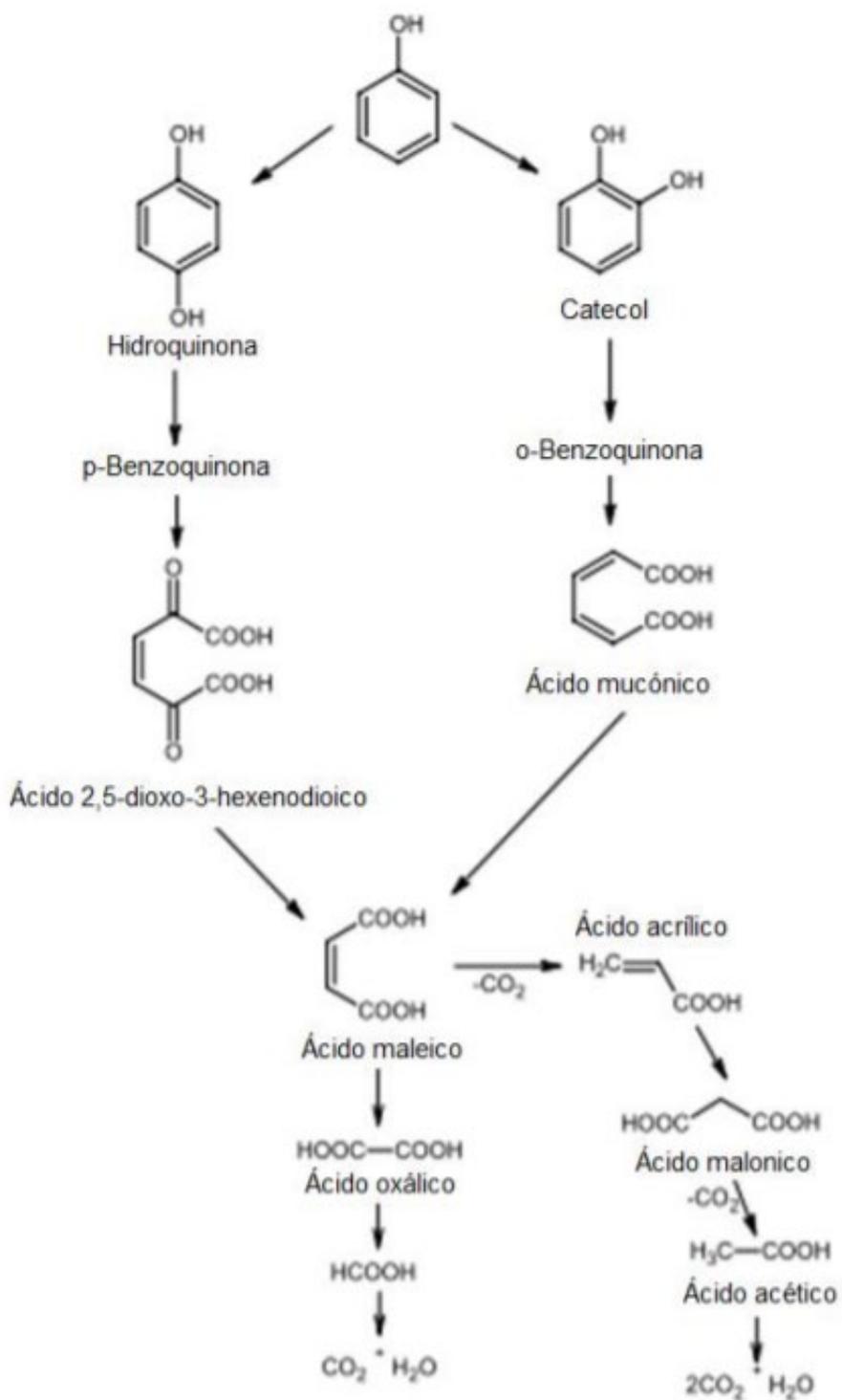


Figura 9 Ruta simplificada de oxidación fotocatalítica e Fenol; (Santos et al., 2002)

El calor contribuye a la inestabilidad del Fenol (Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, 2003).

2.6.2 Toxicología.

El fenol se puede encontrar en el aire y en el agua como consecuencia de la manufactura, uso y disposición de productos que contienen fenol. El fenol en el suelo tiende a movilizarse al agua subterránea.

Degradación

- El aire: el fenol es degradado con rapidez, generalmente en 1 o 2 días.
- El agua: el fenol puede permanecer durante una semana o más.
- El suelo: el fenol puede ser degradado por bacterias u otros microorganismos.

La toxicidad del Fenol ha sido ampliamente estudiada en microorganismos (bacterias, hongos, protozoarios, y algas) y en numerosos vertebrados e invertebrados acuáticos y se ha podido demostrar que es tóxico. Los efectos agudos medianamente letales más importante observados en especies de agua dulce después de la exposición a Fenol incluyen velocidad reducida del corazón y daño del epitelio de las branquias, el hígado, los y los intestinos.

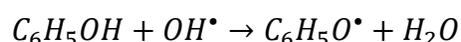
El fenol se absorbe fácilmente y se distribuye ampliamente después de la inhalación, la exposición oral y dérmica. Los principales metabolitos del fenol son el catecol y la hidroquinona y se producen por medio de la hidroxilación.

La sulfotransferasa y las glucuroniltransferasas están presentes en la mayoría de los tejidos, aunque los principales sitios de conjugación con fenol son el tracto gastrointestinal, el hígado, el pulmón y riñón. Debido a la gran capacidad de los intestinos y el hígado para conjugar fenol, el hecho de que el efecto de primer paso ocurre después de la exposición oral pero no después de la exposición dérmica puede contribuir a mayor potencial para que el fenol produzca efectos adversos después de la exposición dérmica. El fenol y sus los conjugados se excretan

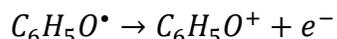
predominantemente en la orina (Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 2008).

2.6.3 Oxidación del fenol.

El mecanismo de reacción involucra la activación de la molécula de fenol con los radicales OH^\bullet en donde el primer paso comprende el ataque electrofílico de los radicales hidroxilo a la molécula de fenol, para formar un radical fenoxi adsorbido:



Además de los procesos llevados a cabo con el radical OH^\bullet , también se toman en cuenta las reacciones directas entre el sustrato orgánico con los hoyos fotogenerados en la capa de valencia del fotocatalizador o con otro tipo de radicales como O_2^\bullet ; procesos que, aunque de menor relevancia, pueden intervenir en la interfase entre el semiconductor y el fluido. Así, el radical fenoxi también puede ser oxidado directamente en la superficie del catalizador de TiO_2 formando un catión fenoxio:



En el primer caso, las reacciones de hidroxilación del radical fenoxi resultan en la formación de hidroquinona o catecol, mientras que en el segundo caso los mismos subproductos pueden generarse si existe hidrólisis del catión fenoxio. Los subproductos finales son ácidos carboxílicos, y en caso de llevarse a cabo la oxidación completa, CO_2 y agua (López Ojeda et al., 2011).

2.7 Contaminantes emergentes.

Hasta principios de la década de 1990, los compuestos no polares peligrosos (es decir, los contaminantes orgánicos persistentes (COP) y los metales pesados) eran un foco de interés y sensibilización como contaminantes prioritarios, por lo que formaban parte de programas intensivos de monitoreo. Hoy en día, estos compuestos son menos relevantes para los países industrializados, ya que se ha logrado una reducción drástica de las emisiones mediante la adopción de medidas apropiadas y la eliminación de las fuentes dominantes de contaminación.

Actualmente y gracias a tecnologías más avanzadas, se han encontrado compuestos que no entran dentro de la lista de contaminantes orgánicos persistentes pues son de distinto origen y naturaleza química, cuya presencia en el medio ambiente no se considera significativa en términos de distribución y/o concentración, por lo que pasan inadvertidos; no obstante, ahora están siendo ampliamente detectados y tienen el potencial de acarrear un impacto ecológico, así como efectos adversos sobre la salud, el término que se le da a estos compuestos es “contaminantes emergentes”. La característica de este grupo de contaminantes es que no necesitan estar constantemente en el ambiente para causar efectos negativos, puesto que sus altas tasas de transformación/remoción se pueden compensar por su introducción continua en el ambiente.

Se ha establecido que estos compuestos entran en el ambiente a través de algunas fuentes y vías, tales como aguas residuales de tipo doméstico e industrial, de los residuos de las plantas de tratamiento, de los efluentes hospitalarios, de las actividades agrícolas y ganaderas y de los tanques sépticos, los cuales contienen un gran número de componentes orgánicos específicos y contaminantes emergentes que se producen a diferentes concentraciones en las aguas superficiales, cuyos criterios de calidad ambiental aún no se han podido especificar y las plantas de tratamiento convencionales de aguas residuales no están diseñadas para eliminarlos.

Las concentraciones a las que se han encontrado en aguas superficiales (como consecuencia de una eliminación incompleta en las plantas de depuración de aguas) o en aguas subterráneas (debido a la escasa atenuación que experimentan algunos compuestos durante la filtración a través de suelos) se sitúan normalmente en el rango de ng/L o µg/L, mientras que, en suelos y sedimentos, en donde pueden persistir durante largos periodos de tiempo, alcanzan concentraciones de hasta g/kg (Roig Bondia, 2014).

La característica de estos grupos de contaminantes es que no necesitan persistir en el ambiente para causar efectos negativos, puesto que sus altas tasas de transformación/remoción se pueden compensar por su introducción continua en el ambiente. Para la mayoría de estos contaminantes emergentes, la incidencia, la contribución de riesgo y los datos eco toxicológicos, no están disponibles. Así que es difícil predecir qué efectos de salud pueden tener en seres humanos y organismos acuáticos (Barceló, 2003).

2.7.1 Tipos de contaminantes emergentes.

Los contaminantes emergentes comprenden una amplia gama de compuestos químicos, productos farmacéuticos, productos de cuidado personal, agentes tensoactivos, plastificantes y aditivos industriales, que no están incluidos en el monitoreo actual de programas de tratamiento de aguas; también incluyen la síntesis de nuevos compuestos químicos o cambios en el uso y disposición de los productos químicos ya existentes, de los cuales existe una limitada información disponible sobre el efecto que puede causar en la salud humana y en la ecología pues corresponden en la mayoría de los casos a contaminantes no regulados, que pueden ser candidatos a regulación futura, dependiendo de investigaciones sobre sus efectos potenciales en la salud y los datos de monitoreo con respecto a su incidencia (Becerril, 2020).

De todos los contaminantes emergentes, los que probablemente suscitan mayor preocupación y estudio en los últimos años son los fármacos. Las primeras evidencias de la presencia de fármacos en el medio acuático se produjeron en los años 70 con la identificación en aguas residuales en EE. UU. del ácido clorhídrico, que es el metabolito activo de varios reguladores de lípidos en sangre, sin embargo, no ha sido hasta principios de la década de los 90 que el tema de los fármacos en el medio ambiente ha surgido con fuerza (Roig Bondia, 2014).

En comparación con otros contaminantes emergentes, los fármacos han sido diseñados para provocar una actividad fisiológica y farmacológica específica, por lo que pueden producir distintas reacciones en los seres vivos. En este sentido pueden actuar como disruptores endocrinos, crear resistividad microbiológica o producir alteraciones metabólicas en los organismos, mientras que en los organismos acuáticos presentan un efecto acumulativo.

Tras su administración y paso por el organismo, estas sustancias son excretadas a las aguas residuales urbanas, bien en la estructura del fármaco original o en forma de subproducto. Además, el alto consumo de medicamentos en las sociedades desarrolladas da lugar a una elevada frecuencia de detección de éstos en los influentes y efluentes de las plantas de Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR), así como en los ecosistemas acuáticos.

Entre los fármacos más prescritos en medicina humana destacan los analgésicos/antiinflamatorios como el paracetamol, el ibuprofeno y el diclofenaco, los antiepilépticos como la carbamazepina, antibióticos como la amoxicilina y el sulfametoxazol, y los β -bloqueantes como el metoprolol. A éstos cabe añadir los cada vez más utilizados en veterinaria, en actividades como la acuicultura, la ganadería, y la avicultura. Según las propiedades fisicoquímicas de los fármacos y sus metabolitos y productos de degradación, y las características de los suelos, estas sustancias pueden llegar a alcanzar las aguas subterráneas y contaminar los

acuíferos o bien quedar retenidas en el suelo y acumularse pudiendo afectar al ecosistema y a los humanos a través de la cadena trófica.

La mayoría de los medicamentos que actualmente se consumen, no son totalmente absorbidos por el cuerpo humano y son excretados para posteriormente pasar a las aguas residuales y aguas superficiales. Con los avances tecnológicos que mejoraron la capacidad de detectar y cuantificar estos productos químicos, ahora podemos empezar a identificar cuáles son los efectos, en su caso, que estos productos químicos tienen sobre la salud humana y ambiental (Roig Bondia, 2014).

El análisis de contaminantes emergentes es un verdadero desafío analítico, no solo debido a la diversidad de propiedades químicas de estos compuestos, sino también a concentraciones generalmente bajas y complejidad de matrices (Petrović et al., 2003).

Actualmente existe un interés creciente por las repercusiones que tendrán los compuestos orgánicos de origen antropogénico en el ambiente. El agua es una fuente importante de estos compuestos para los seres vivos. La regulación de estos contaminantes es escasa, debido al desconocimiento de sus efectos, además de que no se tiene un inventario de “todas” las especies químicas presentes en una muestra ambiental, por limitaciones analíticas. Los contaminantes emergentes presentan altas tasas de transformación/remoción, que pueden compensar su introducción continua en el ambiente (Becerril, 2020).

Por estas razones, la mayoría de las nuevas investigaciones han centrado sus estudios en la aparición de estos contaminantes orgánicos en aguas superficiales, como las utilizadas en actividades domésticas, que luego reciben tratamiento químico; en aguas de arroyos; aguas residuales con tratamiento biológico y en agua potable (de consumo humano), entre otras, ya que estas son más susceptibles de contener concentraciones mayores de contaminantes emergentes que las aguas subterráneas.

2.7.2 Acetaminofén.

El paracetamol o acetaminofén es un fármaco con propiedades analgésicas, sin propiedades antiinflamatorias clínicamente significativas. Actúa inhibiendo la síntesis de prostaglandinas, mediadores celulares responsables de la aparición del dolor. Además, tiene efectos antipiréticos. Se presenta habitualmente en forma de cápsulas, comprimidos o gotas de administración oral. Es un ingrediente frecuente de una serie de productos contra el resfriado común y la gripe.

Los nombres paracetamol y acetaminofén pertenecen a la historia de este compuesto y provienen de la nomenclatura tradicional de la química orgánica, N-acetil-para-amino fenol y para-acetil-aminofenol. En la actualidad estas denominaciones ya no deberían ser utilizadas, pues según las recomendaciones de 1993 de la IUPAC, el nombre correcto es N-(4-hidroxifenil) etanamida.

En 1873 el paracetamol ya había sido sintetizado por Harmon Morse de Northrop mediante la reducción del p-nitrofenol en ácido acético glacial pero no se usó con fines médicos durante dos décadas. En 1893, el paracetamol fue encontrado por Von Mering en la orina de personas que habían ingerido fenacetina y fue aislado como un compuesto blanco y cristalino de sabor amargo. En 1899, el paracetamol fue identificado como un metabolito de la acetanilida. Dicho descubrimiento fue ampliamente ignorado en aquel momento (Quimica.es., 2021).

Fue aprobado por la FDA (Food and Drug Administration) en 1960, como tableta de liberación inmediata de 325 mg. Las cápsulas y tabletas de 500 mg fueron aprobadas en 1973 y 1975 respectivamente (Larson, 2007).

El paracetamol tiene un índice terapéutico muy ajustado. Esto significa que la dosis normal es cercana a la sobredosis, haciendo de él un compuesto relativamente peligroso. Una dosis única de paracetamol de 10 gramos o dosis continuadas de 5 g/día en un no consumidor de alcohol con buena salud, o 4 g/día en un consumidor

habitual de alcohol, pueden causar daños importantes en el hígado. Sin un tratamiento adecuado en el momento oportuno, la sobredosis de paracetamol puede dar como resultado un fallo hepático seguido de la muerte en unos días. Debido a la amplia disponibilidad sin receta, su alta efectividad y su bajo costo, hacen al paracetamol uno de los principales agentes causantes de sobredosis accidentales e intencionales que conllevan a consultar a los servicios de Urgencias. El paracetamol es extremadamente tóxico para los perros, gatos, etc. y no debería serles administrado en ninguna circunstancia (Quimica.es., 2021).

En el año 2003, en Estados Unidos las estadísticas reportadas por la Asociación Americana de Centros de Control de Intoxicaciones presentan una cifra de aproximadamente 127,000 intoxicaciones por acetaminofén o productos que lo contienen, de las cuales 38,989 ocurrieron en niños menores de seis años (Watson et al., 2004).

2.7.2.1 Características fisicoquímicas.

Su peso molecular 151.17 g/mol, su temperatura de fusión se encuentra entre 169-171 °C y su punto de ebullición es > 500 °C. La reacción del p-aminofenol con anhídrido acético se ilustra en la Figura 10 donde se puede observar cómo se produce la acetilación del primero, obteniéndose como productos el paracetamol (Figura 11) y ácido acético (Quimica.es., 2021).

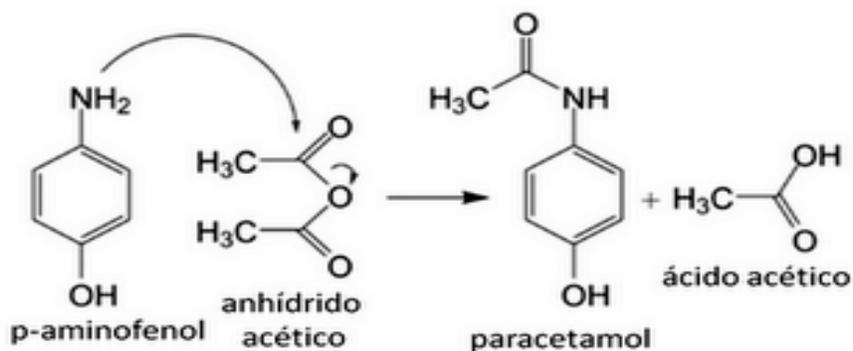


Figura 10 Síntesis del paracetamol a partir de p-aminofenol y anhídrico acético.

Es soluble en etanol, metanol, dimetilformamida y la solubilidad en agua es de 1,4 g/100 ml (20 °C).

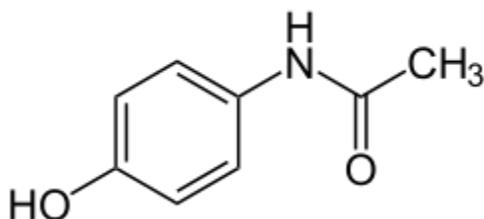


Figura 11 Paracetamol.

En la oxidación fotocatalítica, la molécula de paracetamol se rompería dando lugar a ácido fórmico, y el anillo aromático se hidroxilaría generando compuestos como lo son: pirogallol resorcinol y hidroxihidroquina es esta etapa de los anillos de benceno, quienes al seguir el proceso de la oxidación se convierten en hidroquinona, hidroxihidroquinona, p-benzoquinona que desembocaran en la generación de ácido mucónico y los intermedios que contienen nitrógeno en su estructura interna como lo son el 4-aminofenol y acetamida. la oxidación del p-benzoquinona da como productos ácidos orgánicos de cadena corta, entre los que se encuentran los ácidos maléico, oxálico, acético y fórmico; de los cuales se espera llegar a productos más simples entre los que se encuentran el CO₂ y el H₂O.

El mecanismo de degradación de paracetamol (Figura 12) se ve influenciado por distintos factores como la temperatura, la intensidad y duración de la luz solar, el pH o la composición del agua. En principio, y bajo condiciones favorables, la degradación tiene lugar hasta la mineralización completa del paracetamol, dando como productos finales CO₂, H₂O, NH₄⁺ y NO₃.

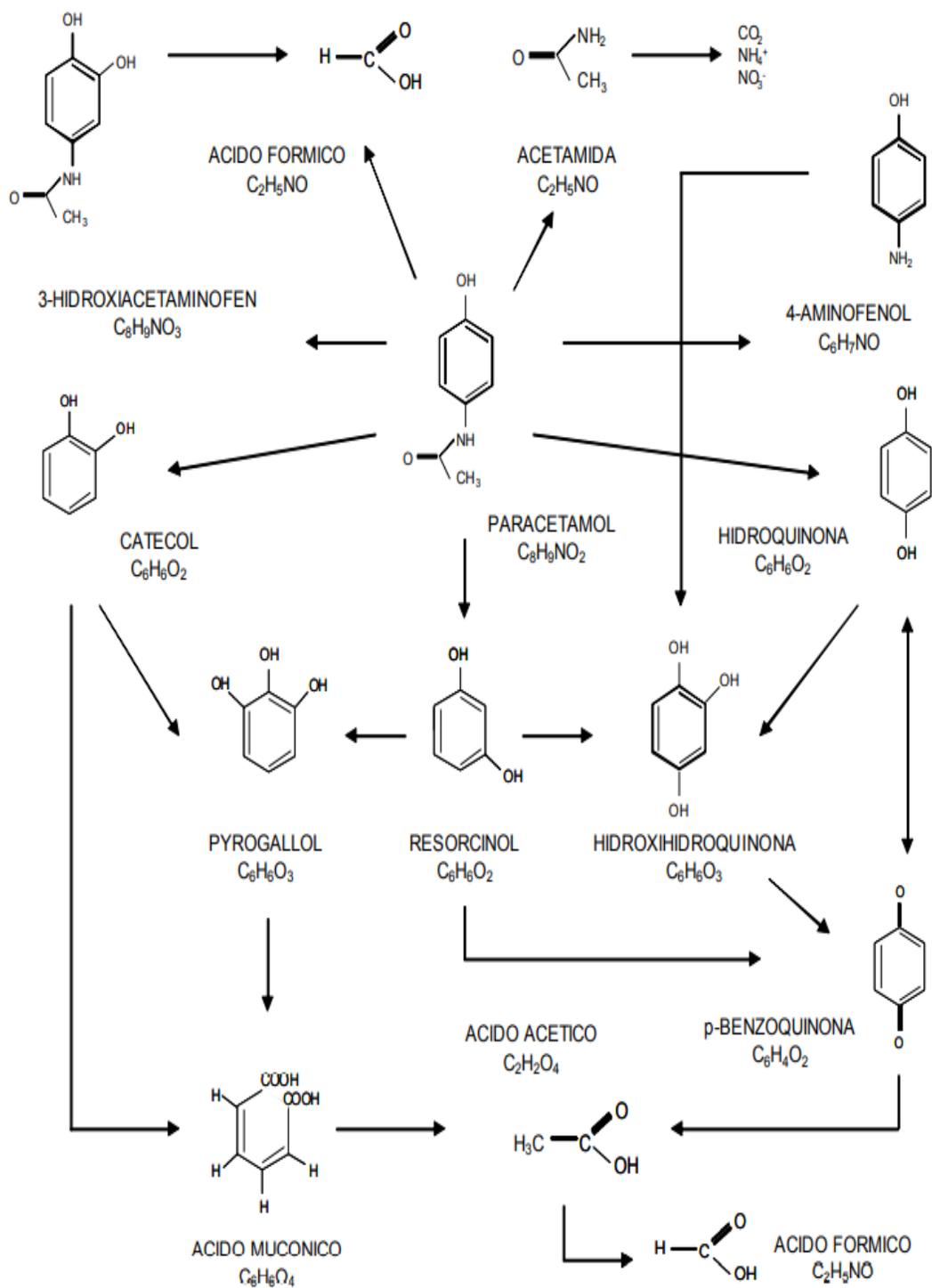


Figura 12 Mecanismo fotocatalítico de degradación de paracetamol.

3 Capítulo III: Metodología de trabajo.

A continuación, se describe el procedimiento con el que se desarrolló el trabajo y el material que se utilizó a lo largo de los experimentos.

3.1 Material.

- Acetaminofén (estándar).
- Agua.
- Fenol.
- Amoníaco.
- 4-Aminoantipirina.
- Ferricianuro de potasio.
- TiO₂ Degussa P-25.
- Malla.
- HCl concentrado.
- HNO₃ concentrado.
- Vasos de precipitados.
- Tubos de ensaye.
- Matraz aforado de 1 litro.
- Probeta.
- Mufla/estufa.
- Balanza.
- Bomba de aireación.
- Espectrofotómetro ultravioleta -visible marca Varian, y de modelo Cary 50.
- Tubo de acrílico.
- Lámpara UV 15W de tubo de vidrio de cuarzo de 304.8 mm de largo y 2cm de diámetro con salida de espectro de 253.7nm.
- Micropipeta de émbolo Transferpette® S de marca BRAND.
- Micropipeta de émbolo de marca SCILOGEX.

3.2 Técnica de operación y experimentación.

3.2.1 Método analítico; Recubrimiento de la malla.

Se llevó a cabo el recubrimiento de una malla de titanio ilustrada en la Figura 13, esta malla es de tipo micro de 21 cm de largo por 22 cm, la cual fue limpiada con una solución de HCl y HNO₃ concentrados y calentada a 80°C durante aproximadamente 1 hora, dejando secar posteriormente a temperatura ambiente.

La solución precursora fue el catalizador, TiO₂, la cual fue preparada con polvo Degussa P-25 disuelto en una mezcla compuesta de 2-propanol y agua destilada. Con esto se forma una solución de tipo coloidal en la cual se sumergió la malla en su totalidad. Utilizando un ánodo de acero inoxidable y la malla de titanio fungiendo el papel del cátodo, se le aplicó una diferencia de potencial durante varios minutos, para después colocar al soporte de titanio recubierto en una mufla para calcinación durante 15 minutos y dejando enfriar posteriormente a temperatura ambiente. Se aplicaron alrededor de 5 capas de TiO₂ con esta técnica.



Figura 13 Malla de titanio de tipo micro.

3.2.2 Método analítico; Reactor.

Para el reactor se tomó en consideración un proyecto anterior desarrollado en el laboratorio, el cual consistió en un sistema de fotocatalisis, donde se empleó un tubo de acrílico como material base, ya que el acrílico es un material rígido, transparente y resistente a la fotocorrosión. Su componente principal es el metacrilato. El reactor de la Figura 14 posee una transmisión luminosa elevada (92% en espesores de 3 mm para el acrílico extrudido y 93% para el acrílico fundido). Es inerte a numerosos agentes químicos agresivos y que es resistente a las condiciones climáticas.

Cuando es estabilizado con protección UV, el acrílico mantiene sus propiedades inalteradas durante años, aunque por sí mismo es capaz de soportar el efecto de foto-corrosión dada por la radiación UV.

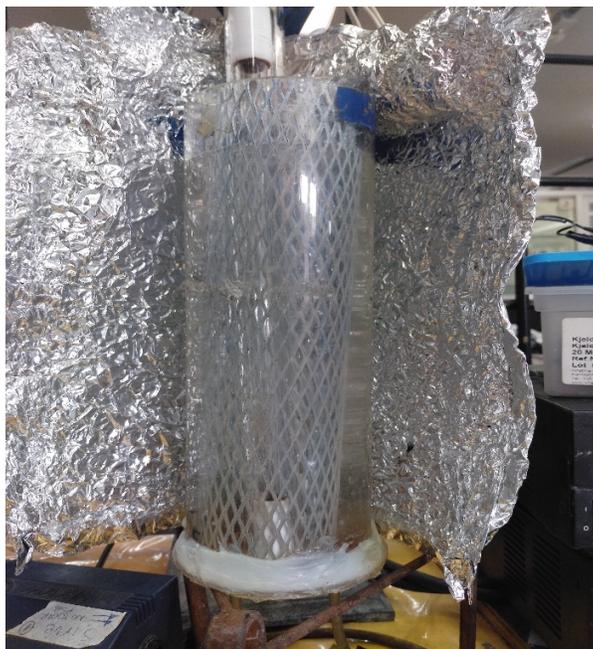


Figura 14 Reactor.

3.2.3 Método analítico; Fenol [C₆H₅OH].

Se inicia con la preparación del compuesto orgánico modelo de prueba pesando la cantidad de fenol de 1 g y disolviendo lo en un litro de agua destilada en un matraz aforado. Obteniendo una solución con concentración:

$$M = \frac{1 \text{ g } C_6H_5OH}{1 \text{ L}} * \frac{1 \text{ mol } C_6H_5OH}{94.11 \text{ g } C_6H_5OH} = 0.0106 \frac{\text{mol } C_6H_5OH}{L}$$

Siendo 94.11g el peso molecular del fenol (C₆H₅OH).

Para preparar la disolución de 4-aminoantipirina (2 % P/V) con duración de 4 semanas en refrigeración se pesó con precisión 2 g de 4-aminoantipirina y se disolvió en 100 mL de agua. En el caso de la disolución de amoniaco (0.5 N), 35 mL de amoniaco concentrado se disolvieron en 1 L de agua y se realizó en la campana de extracción. Y para la disolución de ferrocianuro de potasio (8 % P/V) con duración de 3 meses en refrigeración, se pesó con precisión 8 g de ferrocianuro de potasio y se pasaron a un matraz de 100 mL de agua, donde se disolvieron, la norma indica que, de ser necesario, se filtre, y se almacena en un frasco ámbar.

Para medir las concentraciones de fenol, se realizó la curva patrón, la cual abarcó un rango de 1 a 20 mg/L. Dicha disolución se preparó a partir del compuesto orgánico modelo de prueba de concentración 1 g/L.

Con un volumen de alimentación inicial de 1000 mL, se llena el reactor con la solución de fenol y se enciende el difusor de aire, enseguida se hace la toma de la muestra cero.

Se realizó un muestreo cada 10 minutos por un periodo de 120 minutos conectando dos lámparas UV de 15W, de tubo de vidrio de cuarzo de 304.8 mm de largo y 2cm

de diámetro con salida de espectro de 253.7nm (Figura 15) en un arreglo de tubos concéntricos con respecto a la malla.



Figura 15 Lámpara UV de 15W, de tubo de vidrio de cuarzo de 304.8 mm de largo y 2cm de diámetro, con salida de espectro de 253.7nm

En seguida a la toma de las muestras, se mide la variación en la concentración de fenol, basado totalmente en la norma mexicana NMX-AA-050-SCFI-2001 la cual define la determinación de fenoles totales en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas, donde la cantidad de fenol se mide por medio de la reacción con 4-aminoantipirina y que en presencia de ferricianuro de potasio y amoniaco, forman compuestos que van de un color amarillo intenso a rojo, dependiente de la concentración y después de 15 minutos puede ser monitoreada espectrofotométricamente al leer directamente el complejo formado a 510 nm.

Se comparó este mismo experimento:

- Sin la malla recubierta con el catalizador, haciendo uso únicamente de las lámparas.
- Sin la malla recubierta con el catalizador y sin las lámparas, para verificar que el compuesto orgánico modelo de prueba no variaba su concentración por efecto de arrastre debido al difusor de aire.
- Con la malla sin recubrir con el catalizador y las lámparas.

3.2.4 Método analítico; Acetaminofén [$C_8H_9NO_2$].

Se escogió el micro-contaminante emergente acetaminofén (conocido comercialmente como paracetamol) debido a su elevada producción y consumo no moderado en la actividad humana. El fármaco analizado es un analgésico y se utilizan para reducir o aliviar los dolores de cabeza, musculares, artríticos o muchos otros.

Tabla 3 Especificaciones de las sustancias que se usaron en esta prueba.

Analgésico	Nomenclatura	Laboratorio
Acetaminofén	$C_8H_9NO_2$	Sinales SA de CV

Para conocer a que longitud de onda se debía medir el acetaminofén, se determinó que el rango de lectura es de 242-245 nm como se muestra en la Figura 16 (Vasquez Ribera & Copare Morales, 2012).

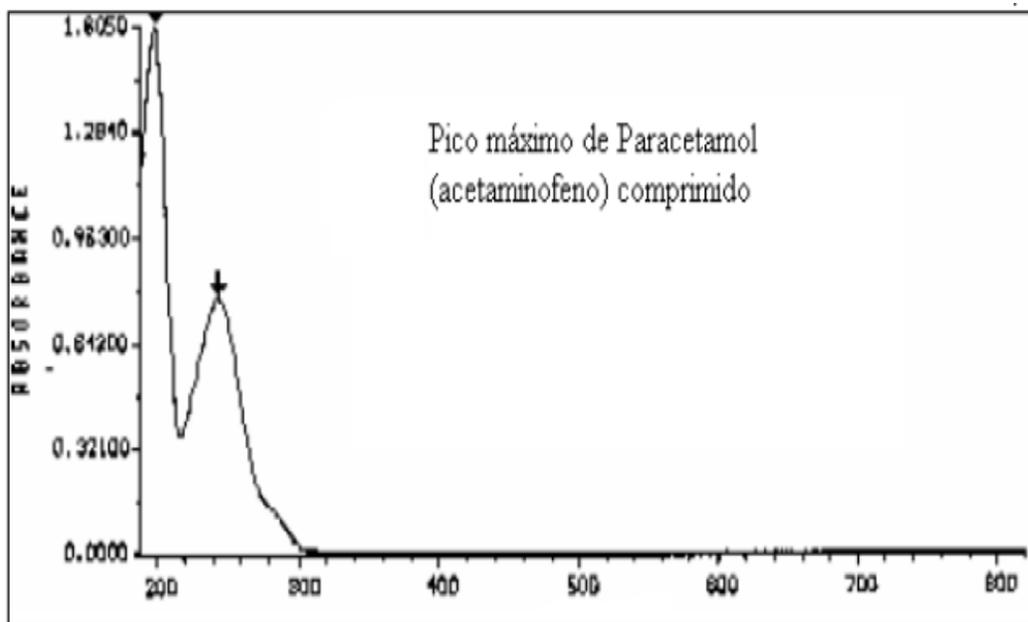


Figura 16 Máximo de absorbancia 243 nm en buffer pH5.8. (Vasquez Ribera & Copare Morales, 2012).

Con esta información inicial se hizo un barrido y se utilizó de nuevo el espectrofotómetro ultravioleta-visible, para su lectura en el que se determinó su λ (longitud de onda) máxima en agua, obteniendo como resultado 243.1 nm y la Figura 17 comprobando de esta forma la longitud de onda del acetaminofén.

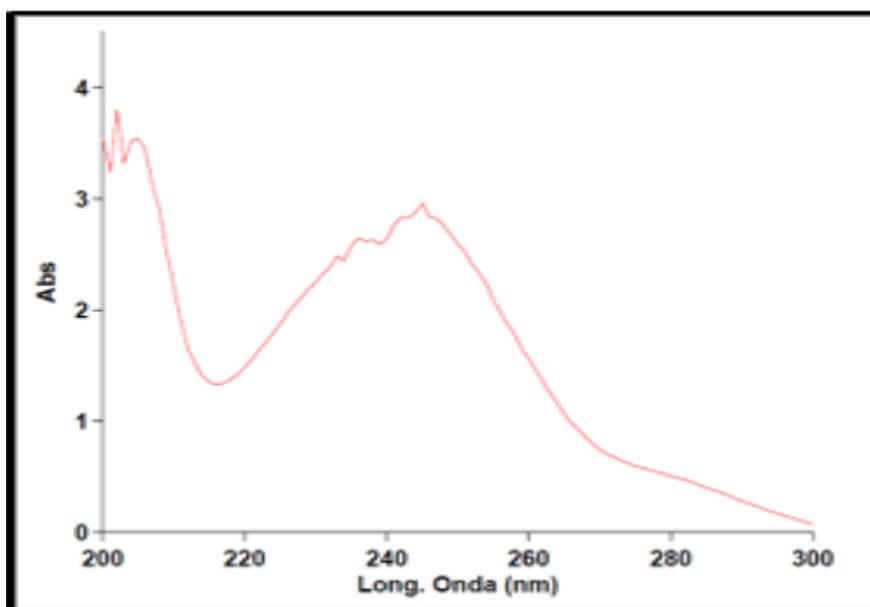


Figura 17 Máximo de absorbancia 243.1 nm

Una vez conocida a que longitud de onda se debían leer las muestras del contaminante emergente, se procedió a elaborar la solución madre pesando la cantidad de 22 mg del estándar de acetaminofén ($C_8H_9NO_2$) y disolviéndolo en un litro de agua destilada en un matraz aforado. Se calculó la concentración inicial:

$$M = \frac{0.022 \text{ g } C_8H_9NO_2}{1 \text{ L}} * \frac{1 \text{ mol } C_8H_9NO_2}{151.163 \text{ g } C_8H_9NO_2} = 0.000145 \frac{\text{mol } C_8H_9NO_2}{L}$$

Siendo 151.163 g el peso molecular del acetaminofén ($C_8H_9NO_2$).

Para medir las concentraciones diluidas de acetaminofén, se realizó la curva patrón, la cual abarcó un rango de 0.5 a 2.0 mg/L. Dicha disolución se preparó a partir de la solución madre del estándar de acetaminofén ($C_8H_9NO_2$). Estas concentraciones fueron escogidas por ser las concentraciones que comúnmente se encuentran en el ambiente acuático, del rango $\mu\text{g L}^{-1}$ o ng L^{-1} (Kümmerer, 2009).

Las concentraciones de la curva patrón fueron de 0.5 mg/l, 0.75 mg/l, 1.0 mg/l, 1.25 mg/l, 1.5 mg/l, 2.0 mg/l de acetaminofén, leídas a 243 nm.

Una vez montada la curva, se preparó una disolución de concentración 1 mg/L, de donde se tomó 45.45 mL de la solución madre del estándar de acetaminofén ($C_8H_9NO_2$).

$$\frac{1 \text{ mg } C_8H_9NO_2}{1 \text{ L}} * \frac{1 \text{ L}}{22 \text{ mg } C_8H_9NO_2} * 1000 \text{ mL} = 45.45 \text{ mL}$$

Se llevó a un matraz aforado con capacidad de un litro y se aforo con agua. Se vertió dicha disolución en el reactor y se encendió el difusor de aire, tomando la muestra cero. Posteriormente se conectaron las lámparas (Figura 15).

Al igual que con el fenol, se hizo un muestreo cada 10 minutos por un periodo de 120 minutos.

Para la extracción de las muestras se utilizó únicamente la micropipeta de émbolo Transferpette® S de marca BRAND de 10 ml y se depositaron en tubos de ensaye, para que al terminar del experimento se leyera la concentración en el espectrofotómetro ultravioleta-visible (Figura 16) a 243 nm. Cada experimento fue realizado por triplicado.

Tomando en cuenta los resultados de las pruebas con fenol, se comparó este mismo experimento sin la malla recubierta con el catalizador, haciendo uso únicamente de las lámparas (fotolisis).

Para las lecturas de absorbancia de las disoluciones del compuesto orgánico modelo de prueba y el contaminante emergente, en todos los casos de los experimentos mencionados, se utilizó el espectrofotómetro ultravioleta-visible marca *VARIAN*, y de modelo *Cary50* (Figura 18).



Figura 18 Espectrofotómetro ultravioleta -visible marca Varian, modelo Cary 50.

Los resultados de los experimentos se graficaron en función del tiempo, de esta manera se obtuvieron las curvas de degradación. Para la estimación de las constantes cinéticas, se relacionó la tendencia de decrecimiento exponencial de las gráficas obtenidas con el siguiente modelo:

$$C_{final} = C_{inicial} * e^{(-k*t)}$$

Donde:

- $C_{inicial}$: concentración de la muestra cero.
- C_{final} : concentración de la muestra final.
- t : tiempo de experimentación [min].
- k : constante cinética [1/segundo].

Este modelo corresponde a las reacciones de pseudo-primer orden. Linealizando la ecuación, queda de la siguiente forma:

$$\ln C_{final} = -k * t + \ln C_{inicial}$$

Que tiene forma de una ecuación del tipo función lineal:

$$y = m * x + b$$

Donde:

- m : pendiente
- b : ordenada al origen

En donde la pendiente (m) es la constante cinética (k) de la primera ecuación y el signo negativo hace referencia a una disminución de la especie considerada.

4 Capítulo IV: Resultados experimentales, análisis y discusión.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos a partir del compuesto orgánico modelo de prueba fenol y el micro-contaminante emergente acetaminofén

Se probaron 2 mecanismos para comparar el funcionamiento del reactor; fotólisis directa y fotocátalisis en la oxidación de dichos contaminantes, fenol y acetaminofén. La intención fue corroborar que el mecanismo de oxidación del TiO_2 soportado en medio fijo, se estaba llevando a cabo y que la degradación del compuesto orgánico no fuese únicamente por el uso de luz UV.

4.1 Patrones.

4.1.1 Fenol.

Con base en los datos sacados de la NMX-AA-050-SCFI-2001, se elaboró la curva patrón del fenol, presentando los valores en la Tabla 4 donde se determinó que el coeficiente de correlación de los datos fue de 0.9986.

La ecuación que se obtuvo a partir de la concentración de los patrones, y para conocer la absorbancia para el fenol, fue:

$$Conc = \frac{Abs - 0.04997}{0.13320}$$

Despejando para que quede en función de la absorbancia:

$$Abs = 0.13320 * Conc + 0.04997$$

Los datos de la Tabla 4 se obtuvieron a partir de la elaboración de la curva patrón del fenol y van desde una concentración de 1 mg a 20 mg.

Tabla 4 Correlación de datos concentración-absorbancia para el Fenol.

Concentración (mg)	Abs (510 nm)
1.0	0.18317
2.0	0.31637
5.0	0.71597
7.0	0.98237
10.0	1.38197
12.0	1.64837
15.0	2.04797
17.0	2.31437
20.0	2.71397

La Figura 19 se elaboro para hacer la comparación entre las siguientes pruebas de degradación del Fenol y se determino que el coeficiente de correlación de los datos fue de 0.9986.

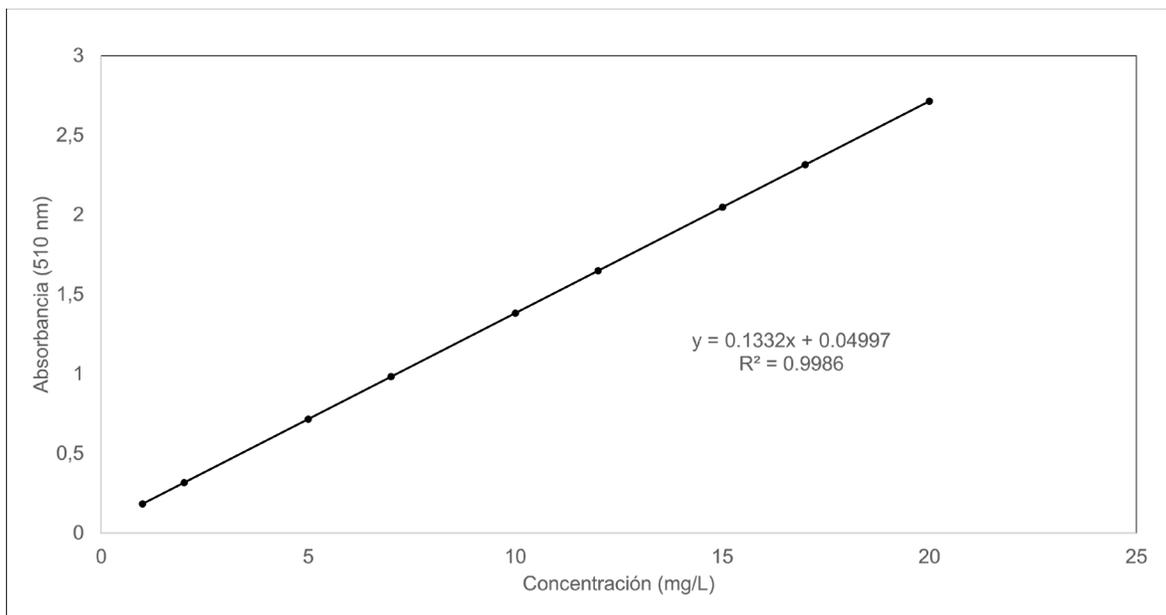


Figura 19 Curva patrón de Fenol.

4.1.2 Acetaminofén

Como ya se mencionó en el capítulo anterior, para conocer a que longitud de onda se debía medir el acetaminofén, se realizó un barrido (Figura 17) donde se determinó que su longitud de onda es de 243.1 nm, posterior a esta determinación se elaboró la curva patrón, presentando los valores en la tabla 5; donde se determinó que el coeficiente de correlación de los datos fue de 0.998.

La ecuación que se obtuvo a partir de la concentración de los patrones y para conocer la absorbancia para el acetaminofén fue:

$$Conc = \frac{Abs - 0.00007}{0.05777}$$

Despejando para que quede en función de la absorbancia;

$$Abs = 0.05777 * Conc + 0.00007$$

Los datos para la Tabla 5 fueron determinados con base en a la literatura encontrada, que va desde una concentración de 0.50 mg a 2 mg de acetaminofén.

Tabla 5 Correlación de datos concentración-absorbancia de Acetaminofén para la elaboración de la curva patrón.

Concentración (mg)	Abs (243 nm)
0.50	0.028955
0.75	0.0433975
1.00	0.05784
1.25	0.0722825
1.50	0.086725
2.00	0.11561

Posteriormente se graficaron los datos de la Tabla 5 obteniendo la siguiente Figura 20.

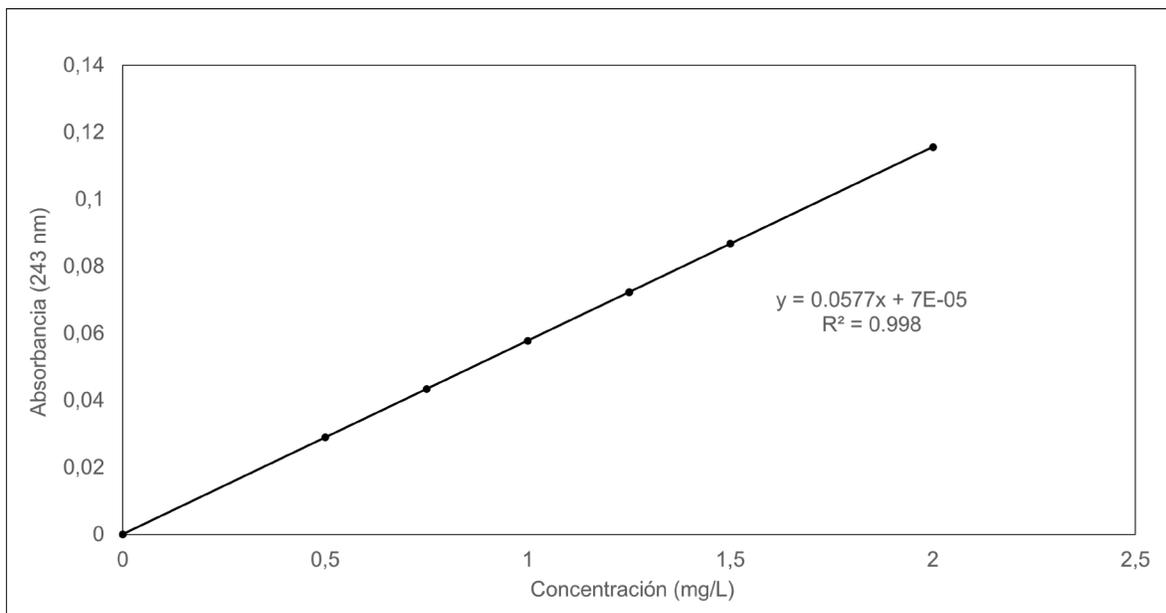


Figura 20 Curva patrón de Acetaminofén.

4.2 Curvas de degradación.

Se trabajó con dos compuestos; el que fungió el papel del compuesto orgánico modelo; fenol y el micro-contaminante emergente; acetaminofén.

Tomando en consideración un proyecto desarrollado en el laboratorio, se realizaron algunos cambios en el reactor que se ocupó y se comenzaron a hacer pruebas con el fenol. Al ser un compuesto muy problemático y conocido, se tienen muchos estudios.

Las pruebas que se hicieron fueron:

- La solución de Fenol sola, con la intención de ver si el compuesto tenía un cambio de concentración por arrastre (aireación).

- La solución de Fenol y la malla sin el catalizador fijado, con la intención de descartar que la malla desempeñara algún papel como catalizador. La solución de Fenol y las lámparas, con la intención de comparar la disminución de la concentración por fotólisis y por fotocatalisis.
- La solución de Fenol, la malla con el catalizador fijado y las lámparas ultravioleta, con la intención de probar que la fotocatalisis si se estaba llevando a cabo correctamente.

Con base en los resultados obtenidos con el fenol, se descartaron las dos primeras pruebas, ya que no se vio ningún cambio significativo y se prosiguió a realizar las dos últimas pruebas con acetaminofén.

Todas las pruebas anteriores se llevaron a cabo por triplicado.

4.2.1 Aireación.

4.2.1.1 Fenol.

Para este experimento, el reactor se llenó con la solución de fenol, con una concentración de 20 mg/L y se empleó únicamente el difusor de aire, se monitoreó la disminución por durante 120 minutos, haciendo tomas de la muestra cada 10 minutos, posteriormente se analizó el compuesto en el espectrofotómetro. Los resultados obtenidos se reportan en la Tabla 6 donde que la degradación del fenol con respecto al tiempo es casi nula, lo que se puede observar con mayor claridad en la Figura 21, pues se observa una línea casi recta en la concentración de 20 mg/L durante las 2 horas.

Tabla 6 Correlación de datos tiempo-concentración de degradación de Fenol sólo con aireación.

Muestra	Tiempo (min)	Concentración (mg/L)
1	0	20.00
2	10	19.47
3	20	19.37
4	30	19.67
5	40	19.30
6	50	19.20
7	60	19.47
8	70	19.47
9	80	19.33
10	90	19.77
11	100	19.27
12	110	19.60
13	120	19.33

En la Figura 21 se observa que no hay gran variación de la concentración a través del tiempo, lo que nos demuestra que el fenol no se oxida considerablemente por aplicar únicamente aireación.

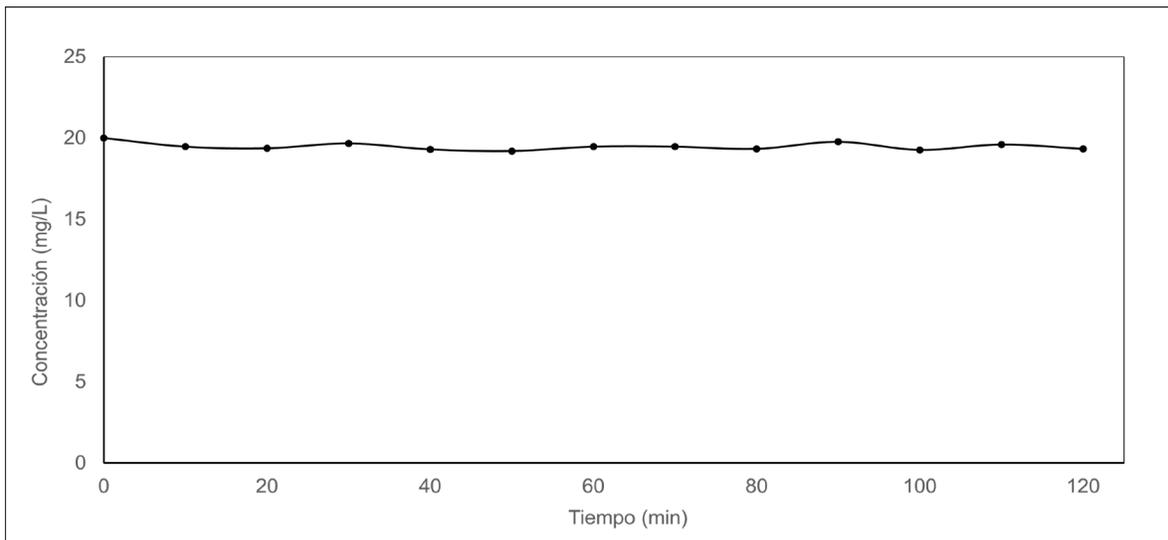


Figura 21 Cinética de oxidación de fenol, 20 mg/L utilizando mecanismo de aireación.

En la Figura 22 físicamente, visualizando las muestras, no se nota alteración en el color de las soluciones, o sea que todas las muestras presentan una coloración rojiza en todo momento, lo que nos indica que no hubo disminución de la concentración del fenol por el mecanismo de aireación.



Figura 22 Cambio de coloración en el experimento de oxidación de fenol, 20 mg/L usando mecanismo de aireación.

4.2.2 Malla sin catalizador.

4.2.2.1 Fenol.

Para este experimento, el reactor se llenó con la solución de fenol, con una concentración de 20 mg/L y se empleó únicamente el difusor de aire y la malla sin recubrir, se monitoreó la disminución por durante 120 minutos, haciendo tomas de la muestra cada 10 minutos, posteriormente se analizó el compuesto en el espectrofotómetro. Los resultados obtenidos se reportan en la Tabla 7 que al igual que en la Tabla 6 la degradación del fenol con respecto al tiempo es casi nula y se

puede observar con mayor claridad en la Figura 23, pues se observa una línea casi recta en la concentración de 20 mg/L durante las 2 horas.

Los resultados de la Tabla 7 muestran que no hubo variación considerable en los datos obtenidos, por lo que la oxidación no se lleva a cabo por la malla sin recubrimiento del catalizador.

Tabla 7 Correlación de datos tiempo-concentración de degradación de Fenol con la malla sin recubrir.

Muestra	Tiempo (min)	Concentración (mg/L)
1	0	20.0
2	10	19.9
3	20	19.9
4	30	19.7
5	40	19.7
6	50	19.6
7	60	19.6
8	70	19.6
9	80	19.4
10	90	19.7
11	100	19.4
12	110	19.7
13	120	19.6

La Figura 23 tiene una tendencia lineal lo que demuestra que tiene una misma concentración alrededor de todo el tiempo en que se llevó a cabo la prueba.

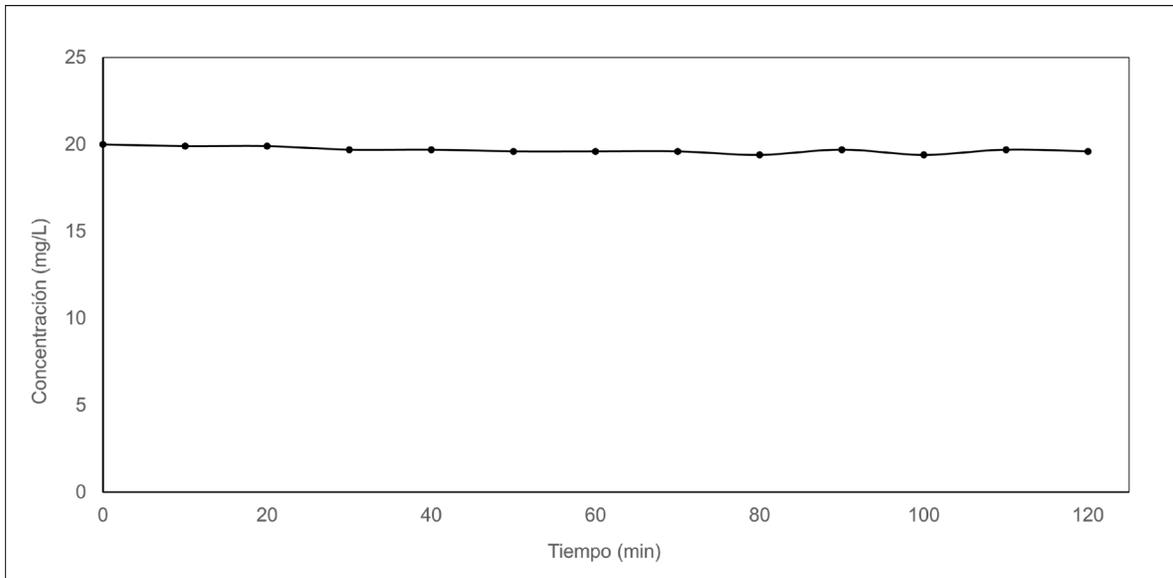


Figura 23 Cinética de oxidación de fenol, 20 mg/L utilizando malla sin recubrir.

En la Figura 24 se observa que físicamente no hay alteración en la coloración de las muestras de la solución lo que nos indica que por medio de este mecanismo de usar la maya sin recubrimiento de catalizador el cambio de la concentración del fenol es nulo.



Figura 24 Cambio de coloración en el experimento de oxidación de fenol, 20 mg/L utilizando malla sin recubrir.

4.2.3 Fotólisis directa.

Para los experimentos con el mecanismo de fotólisis directa, el reactor se llenó con las soluciones de fenol y acetaminofén a la concentración establecida; 20 mg/L y 1 mg/L respectivamente, y se empleó la lámpara de luz UV como fuente de energía y el difusor de aire. Se monitoreó la disminución por durante 120 minutos, haciendo tomas de la muestra cada 10 minutos, posteriormente se analizó el compuesto en el espectrofotómetro.

Cada prueba se llevó a cabo por triplicado. A los resultados obtenidos se les sacó un promedio, obteniendo una única tabla de resultado para cada prueba la cual es detallada por título de prueba.

4.2.3.1 Fenol.

En la Tabla 8 se nota que pasamos de una concentración inicial de 20 mg/L a una final de 5.9 mg/L, lo que nos indica que por el mecanismo por fotólisis directa la remoción del contaminante fenol es de 70.5% de la concentración total.

Tabla 8 Correlación de datos tiempo-concentración de degradación de Fenol por el mecanismo de fotólisis directa.

Muestra	Tiempo (min)	Concentración (mg/L)
1	0	20.0
2	10	13.3
3	20	11.0
4	30	9.7
5	40	9.2
6	50	8.6
7	60	7.6
8	70	7.4
9	80	6.9
10	90	6.7
11	100	6.6
12	110	6.1
13	120	5.9

En la Figura 25 se logra observar cómo baja la concentración del contaminante fenol a través del tiempo, 2 horas, del experimento.

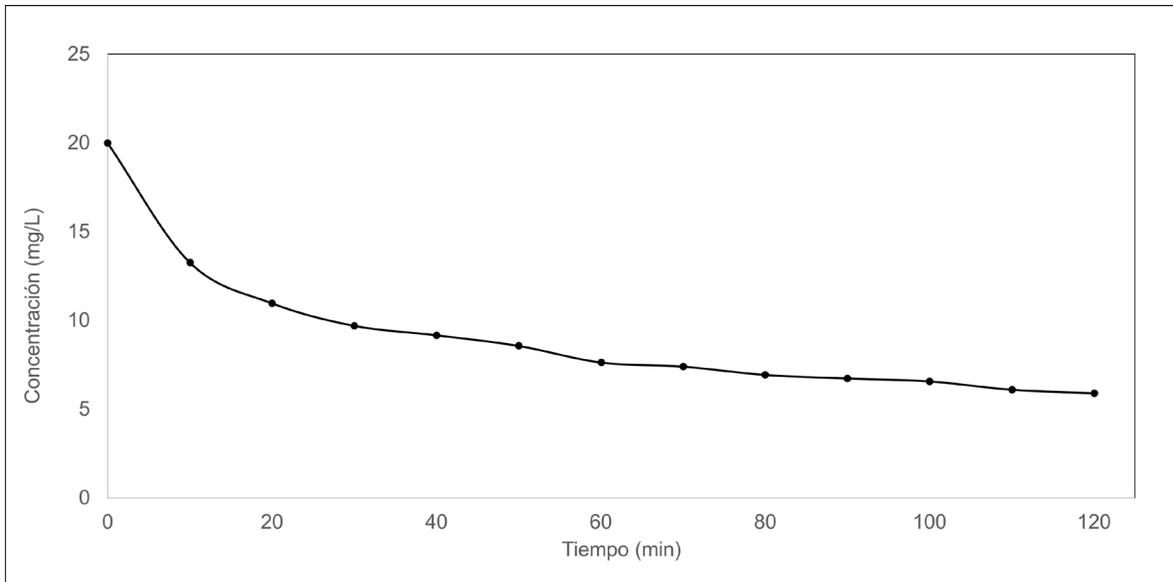


Figura 25 Cinética de oxidación de fenol, 20 mg/L utilizando mecanismo de fotólisis directa.

En la Figura 26 se observa que las soluciones pasaron de un color rojo a un color naranja lo que nos indica, según la Norma Oficial Mexicana NOM-AA-50-1978, que físicamente si hay una disminución en la concentración.

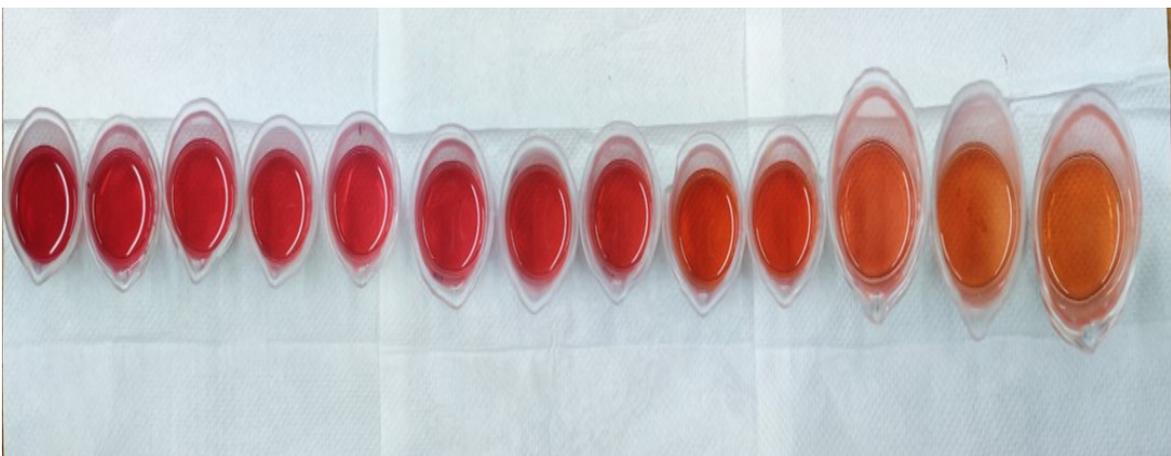


Figura 26 Cambio de coloración en el experimento de oxidación de fenol, 20 mg/L por el mecanismo de fotólisis directa.

4.2.3.2 Acetaminofén.

La disminución de la concentración de esta cinética se muestra en la Tabla 9, en donde al finalizar el tiempo del experimento se observó que de tener una concentración inicial de 1.0 mg/L, se llegó a una concentración de 0.38 mg/L transcurridas las 2 horas, es decir la fotólisis directa logró una remoción del 62% de acetaminofén, esto nos indica que el contaminante se logró oxidar.

Tabla 9 Correlación de datos tiempo-concentración de degradación de acetaminofén por el mecanismo de fotólisis directa.

Muestra	Tiempo (min)	Concentración (mg/L)
1	0	1.00
2	10	0.94
3	20	0.90
4	30	0.82
5	40	0.75
6	50	0.71
7	60	0.64
8	70	0.59
9	80	0.52
10	90	0.47
11	100	0.43
12	110	0.40
13	120	0.38

En la Figura 27 se logra observar la disminución de la concentración del contaminante acetaminofén a través de las 2 horas del experimento.

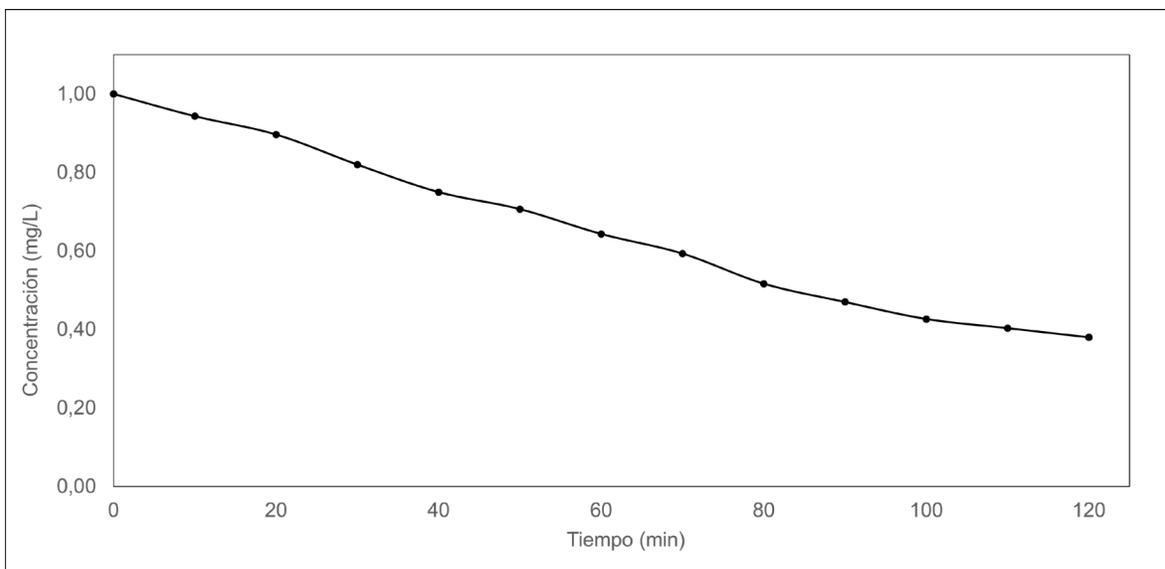


Figura 27 Cinética de oxidación de acetaminofén, 1 mg/L utilizando el método de fotólisis directa.

4.2.4 Fotocatálisis.

Para este mecanismo, se empleó la malla de titanio como soporte del catalizador TiO_2 del proceso de oxidación de las soluciones de fenol y acetaminofén bajo la acción de la radiación UV proveniente de las lámparas, se monitoreó la disminución durante 120 minutos, haciendo tomas de la muestra cada 10 minutos, posteriormente se analizó el compuesto en el espectrofotómetro. El reactor se llenó con las soluciones a la concentración establecida; 20 mg/L para el fenol y 1 mg/L para acetaminofén respectivamente.

Cada prueba se llevó a cabo por triplicado. A los resultados obtenidos se les calculó el promedio, obteniendo una única tabla correspondiente de resultados.

4.2.4.1 Fenol.

La disminución de la concentración en este experimento se muestra en la Tabla 10, en donde al finalizar el tiempo del experimento se observó que de tener una concentración inicial de 20 mg/L, se llegó a una concentración de 1.1 mg/L transcurridas las 2 horas, es decir la fotocatalisis logró una remoción del 94.5% de fenol.

Tabla 10 Correlación de datos tiempo-concentración de degradación de Fenol por el mecanismo de fotocatalisis.

Muestra	Tiempo (min)	Concentración (mg/L)
1	0	20.0
2	10	13.1
3	20	9.5
4	30	7.2
5	40	5.3
6	50	4.0
7	60	3.2
8	70	2.8
9	80	2.6
10	90	2.2
11	100	1.9
12	110	1.6
13	120	1.1

En la Figura 28 se logra observar que la concentración tiene una gran variación a través del tiempo que dura el experimento, 2 horas, de tener una concentración inicial de 20 mg/L se terminó el experimento con una concentración de 1.1 mg/L, dando como resultado a una gráfica exponencial.

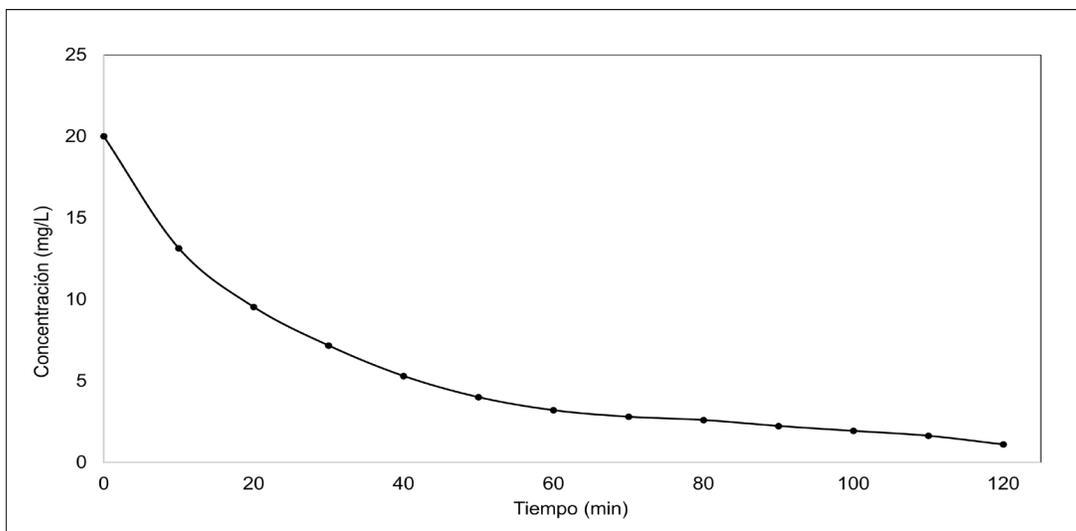


Figura 28 Cinética de oxidación de fenol, 20 mg/L utilizando mecanismo de fotocatalisis.

En la Figura 29 se observa que las soluciones partieron de un color rojo a un color amarillo muy claro, pasando por los colores rosa y naranja, lo que nos indicó que el pH estaba pasando de ácido a alcalino, ya que el fenol presenta un color amarillo cuando su pH es inferior a 6.8 y rojo cuando es superior a 7.4, o en otras palabras se estaba oxidando.



Figura 29 Cambio de coloración en el experimento de oxidación de fenol, 20 mg/L usando mecanismo de fotocatalisis.

4.2.4.2 Acetaminofén.

La disminución de la concentración en esta prueba muestra en la Tabla 11, en donde al finalizar el tiempo del experimento se observó que de tener una concentración inicial de 0.97 mg/L, se llegó a una concentración de 0.11 mg/L transcurridas las 2 horas, es decir la fotocatalisis logró una remoción del 88.66% de acetaminofén.

Tabla 11 Correlación de datos tiempo-concentración de degradación de acetaminofén por el mecanismo de fotocatalisis.

Muestra	Tiempo (min)	Concentración (mg/L)
1	0	0.97
2	10	0.49
3	20	0.28
4	30	0.18
5	40	0.17
6	50	0.15
7	60	0.16
8	70	0.15
9	80	0.13
10	90	0.14
11	100	0.13
12	110	0.11
13	120	0.11

Con base en los datos graficados en la Figura 30, se observó que a los 30 minutos se alcanza el límite máximo de oxidación ya que el tiempo siguiente la oxidación se mantiene.

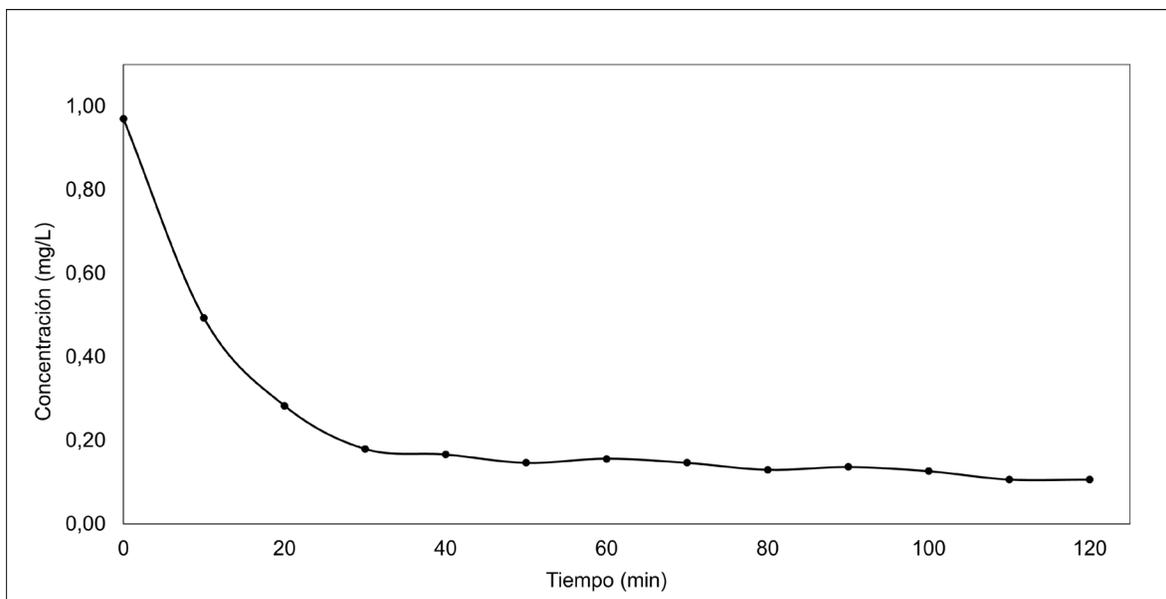


Figura 30 Cinética de oxidación de acetaminofén, 1 mg/L utilizando el método de fotocátalisis.

4.3 Análisis del proceso fotocatalítico. Ventajas sobre el mecanismo de fotólisis directa.

De acuerdo con lo visto en el capítulo 2, la radiación UV origina reacciones de oxidación mediante mecanismos de generación de radicales. La fotólisis se basa en la irradiación del efluente con luz ultravioleta de forma que los compuestos químicos la absorben y como consecuencia hay ruptura de enlaces. La oxidación fotocatalítica emplea catalizadores con el propósito de propiciar la formación de radicales hidroxilo, los cuales posteriormente oxidarán los contaminantes hasta CO_2 y agua. En otras palabras, la fotólisis directa implica sólo el rompimiento de enlaces por los fotones y la fotocátalisis implica la formación y reacción de radicales OH^\bullet que aceleran el proceso.

La remoción del contaminante se evaluó primero por fotólisis directa y posteriormente por fotocátalisis para analizar el efecto de mejora en las reacciones

de oxidación, en este apartado se hace una comparación de los resultados obtenidos por ambos métodos con las mismas condiciones.

4.3.1 Fenol.

Los datos de las gráficas a comparar en la Figura 31 para el caso del fenol son los de la Figura 25 para la fotólisis directa y los de la Figura 28 para la fotocatalísis.

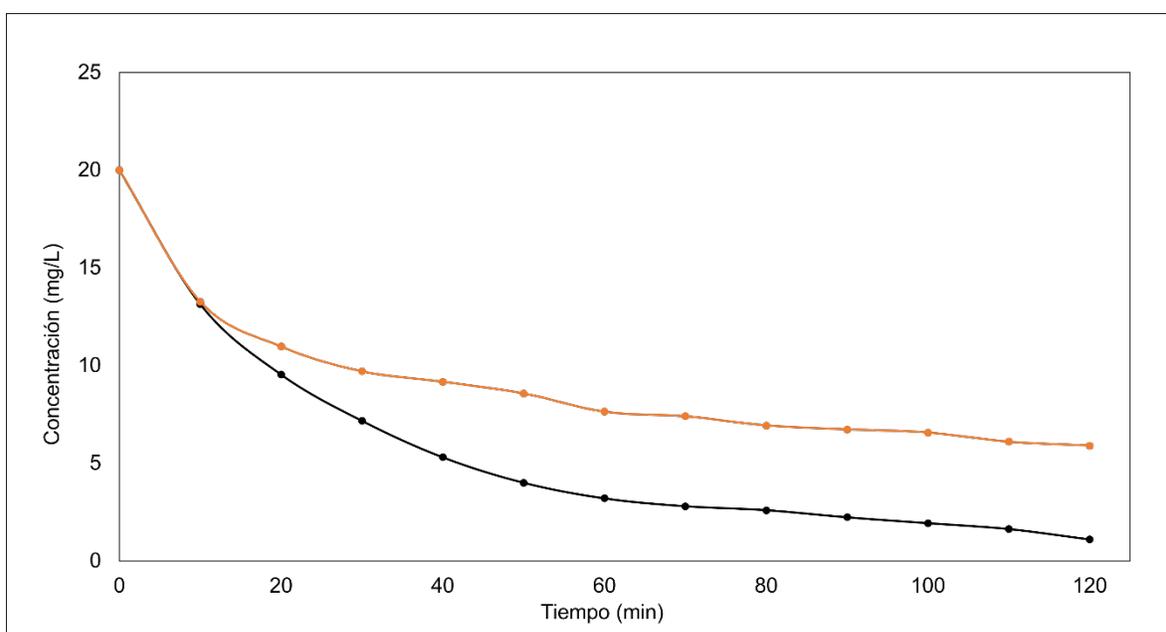


Figura 31 Comparación de los resultados obtenidos por la disminución de la concentración de fenol por fotocatalísis (negro) y por fotólisis (naranja).

Se observa que en ambos casos hay una disminución de tipo exponencial, la cual es similar hasta los 10 minutos. Después la concentración del fenol disminuye con mayor rapidez con la fotocatalísis, pues alcanza la concentración de 5 mg/L a los 40 minutos, mientras que con el caso de la fotólisis directa le llevó 120 minutos llegar a una concentración de 5 mg/L, esto sucede a que a pesar de que ambos cuentan con radiación de luz ultravioleta (lo que hace que se rompan los enlaces y se lleve

a cabo la reacción) uno de ellos (fotocatálisis) cuenta con el catalizador TiO_2 el cual acelera la reacción.

Con la fotólisis directa se logró una remoción del 70.5% de fenol mientras que con la fotocatalísis se logró una remoción del 94.5% de fenol, lo que refleja una diferencia de 24%

4.3.2 Acetaminofén.

Los datos de las gráficas a comparar en la Figura 32 para el caso del acetaminofén se muestran en la Figura 27 para la fotólisis directa y la Figura 30 para la fotocatalísis.

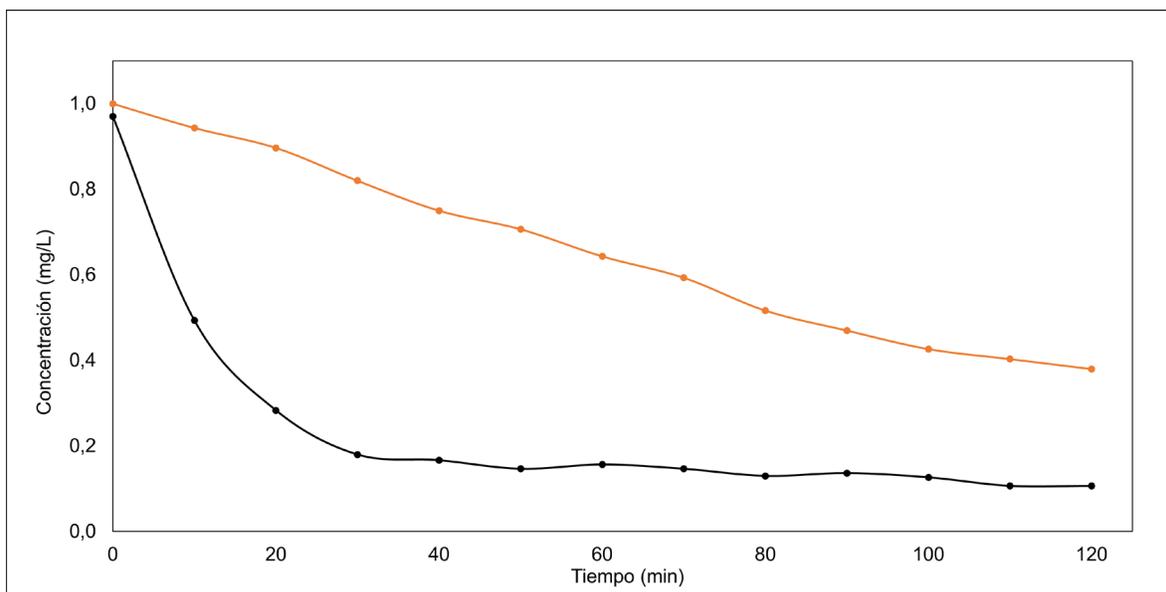


Figura 32 Comparación de los resultados obtenidos por la disminución de la concentración de acetaminofén por fotocatalísis (negro) y por fotólisis (naranja).

En la Figura 32 se observa que para ambos casos hay una disminución, pero en el caso de la fotólisis directa tiene una disminución del tipo lineal mientras que para la

fotocatálisis es del tipo exponencial, esto sucede porque en ambos casos se están rompiendo enlaces para lograr la degradación, pero en el caso de la fotocatálisis la degradación del acetaminofén es la misma, pero en un tiempo menor, gracias al catalizador. Esta es la razón por lo que la concentración del fenol disminuye con mayor rapidez con la fotocatálisis, alcanzando la concentración de 0.38 mg/L a los 15.4 minutos aproximadamente, mientras que con el caso de la fotólisis directa le llevó 120 minutos llegar a una concentración de 0.38 mg/L.

Con la fotólisis directa se logró una remoción del 62% de acetaminofén mientras que con la fotocatálisis se logró una remoción del 88.66% de acetaminofén, lo que refleja una diferencia de 26.66% a favor de la remoción del contaminante por medio de la fotocatálisis.

La reacción se lleva en la mayoría de los casos hasta un límite de concentración mínima, los resultados mostraron que: la fotocatálisis llegó a una concentración menor que la fotólisis, la cual también puede llegar, pero con más tiempo.

4.4 Demanda Química de Oxígeno (DQO).

Después de los experimentos de fotocatálisis y fotólisis directa, se analizó el efecto de oxidación con el parámetro fisicoquímico de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) para visualizar el posible efecto en los subproductos de oxidación del fenol.

Fotólisis.

Para el experimento de la Figura 33 el valor de DQO inicial fue de 136.55 mg/L, finalizando en 91.74 mg/L al término de 120 minutos, lo que representa un porcentaje de remoción del 32.82%.

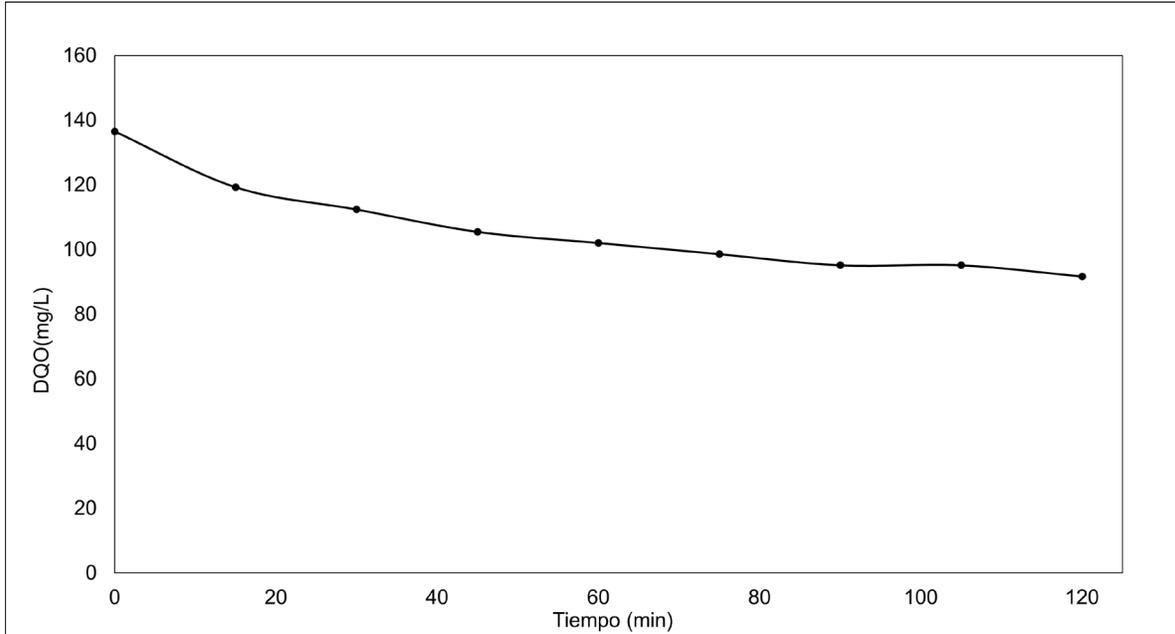


Figura 33 Remoción de DQO por fotólisis en solución de fenol.

Fotocatálisis.

Para el experimento de la Figura 34 el valor de DQO inicial fue de 153.79 mg/L, finalizando en 71.03 mg/L al término de 120 minutos, lo que representa un porcentaje de remoción del 53.81%.

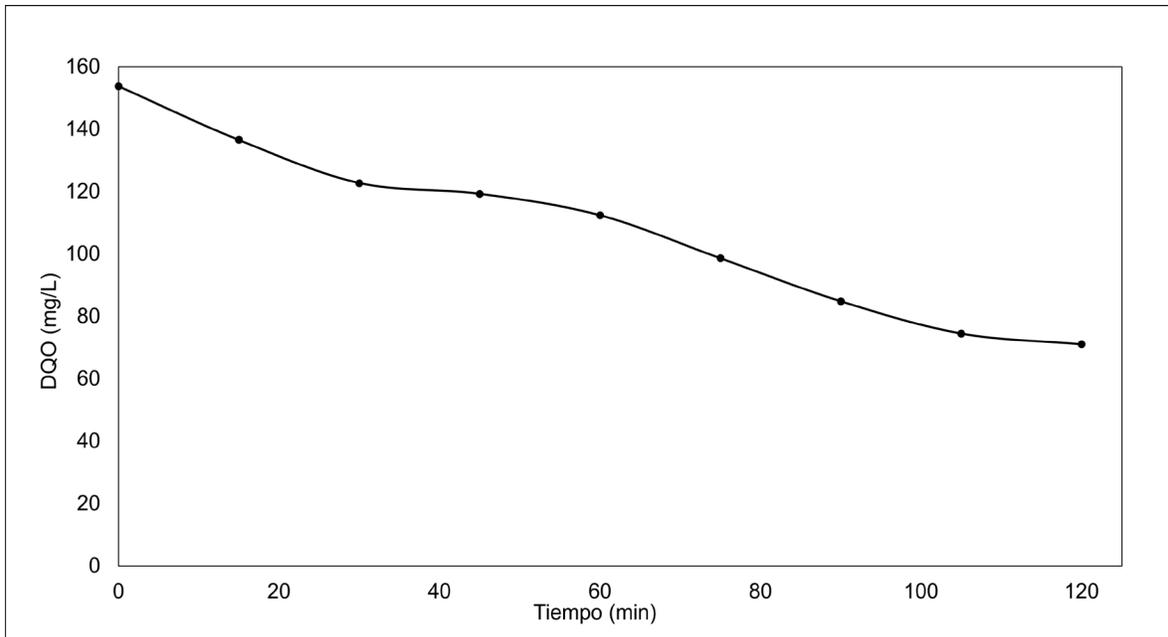


Figura 34 Remoción de DQO por fotocátalisis en solución de fenol.

El comportamiento que tienen ambas reacciones de oxidación es exponencial y siempre es decreciente, lo que nos demuestra que la concentración del producto está bajando o el producto se está oxidando.

Con la concentración de 20 mg/L ambos resultados parecen tener la misma eficiencia de remoción ya que esta es muy baja por lo tanto es difícil discrepar entre una u otra.

La fotólisis al no generar radicales, la degradación del compuesto se lleva a cabo gracias a la irradiación y el rompimiento directo de enlaces por los fotones. Eso quiere decir que la reacción en este caso es más lenta.

4.5 Carbono Orgánico Total (COT).

Para corroborar que el efecto de mejora en las reacciones de oxidación por fotocátalisis y por fotocátalisis era efectiva, se cuantificó la remoción del Carbono

Orgánico Total (COT) en las soluciones de fenol y acetaminofén a concentraciones de 20 mg/L y 1 mg/L respectivamente, para verificar si efectivamente, no solo se generan subproductos de oxidación sino también existe la mineralización del compuesto inicial y secundarios.

Debido a que se necesitó acortar el tiempo para verificar mejor el comportamiento de los experimentos, se corrieron normalmente, llenando el reactor con las soluciones de fenol y acetaminofén, según fuera el caso y se empleó la lámpara de luz UV y el difusor de aire, en el caso de la fotocatalisis se sumó el uso de la malla recubierta de TiO_2 , se tomó alrededor de 20 ml de la muestra cada 15 minutos por 120 minutos, teniendo una cantidad de 8 muestras por prueba, y se analizó el compuesto en el COT.

4.5.1 Fenol.

4.5.1.1 Fotólisis.

Para el caso de la fotólisis mostrada en la Figura 35, por un tiempo de dos horas se observa que se removi6 el 27.01% de la materia orgánica en una solución de 20 mg/L de fenol o bien se transform6 de una sustancia m6s compleja a una menos compleja, por ejemplo, el compuesto CO_2 que es un gas, pasa al medioambiente y con la gr6fica se puede demostrar la remoci6n del carbono orgánico que se encuentra en la soluci6n.

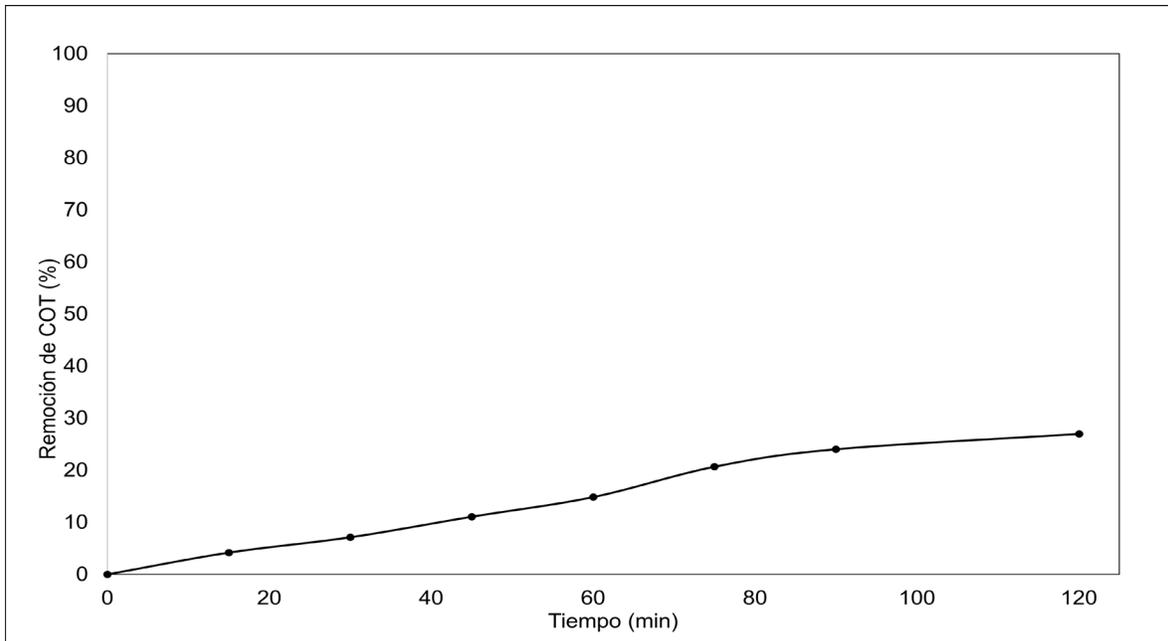


Figura 35 Remoción de COT en solución de fenol de 20 mg/L mediante fotólisis.

4.5.1.2 Fotocatálisis.

Para el caso de la fotocatálisis mostrada en la Figura 36, por un tiempo de dos horas se removió el 46.76% de la materia orgánica en una solución de 20 mg/L de fenol, este fue casi el doble de cantidad de materia orgánica que se logró remover únicamente con la fotólisis, lo que nos dice que, conservando todas las variantes del experimento, el catalizador duplicó la cantidad de producto removido.

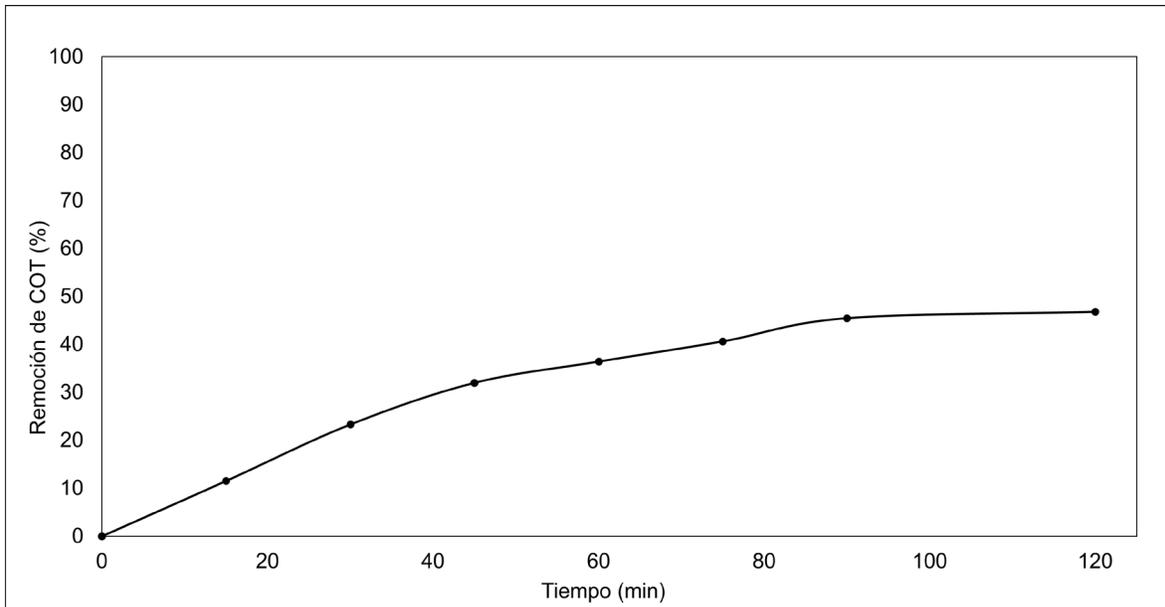


Figura 36 Remoción de COT en solución de fenol de 20 mg/L mediante fotocatalisis.

Análisis del proceso fotocatalítico. Ventajas sobre el mecanismo de fotólisis directa.

En la Figura 37 se observa que con la fotólisis se llega a una remoción del 27.01%, mientras que con la fotocatalisis se llega a 46.76%, casi el doble de remoción de COT en la misma cantidad de tiempo. También se observa que puede continuarse aún el proceso de oxidación y no hay impedimento por parte de los subproductos generados a inhibir las reacciones de oxidación promovidas por el sistema.

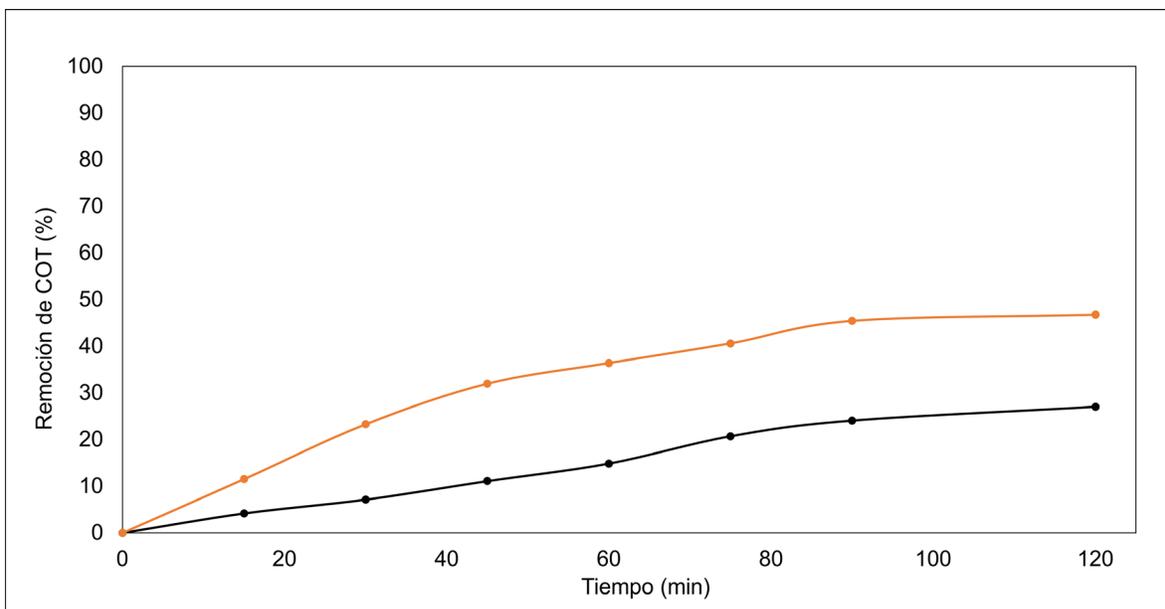


Figura 37 Comparación de los resultados obtenidos por la remoción de COT en solución de fenol por fotocatalisis (naranja) y por fotólisis (negro).

4.5.2 Acetaminofén.

4.5.2.1 Fotólisis.

Para el caso de la fotólisis mostrada en la Figura 38, por un tiempo de dos horas se removió el 18.80% de la materia orgánica en una solución de 1 mg/L de acetaminofén, lo que nos demostró que si hubo rompimiento de enlaces o reacción del producto problema sólo por la aplicación de luz ultravioleta (fotólisis), los cuales se transformaron de un compuesto complejo como lo es el acetaminofén a uno menos complejo como lo son el CO_2 y el H_2O .

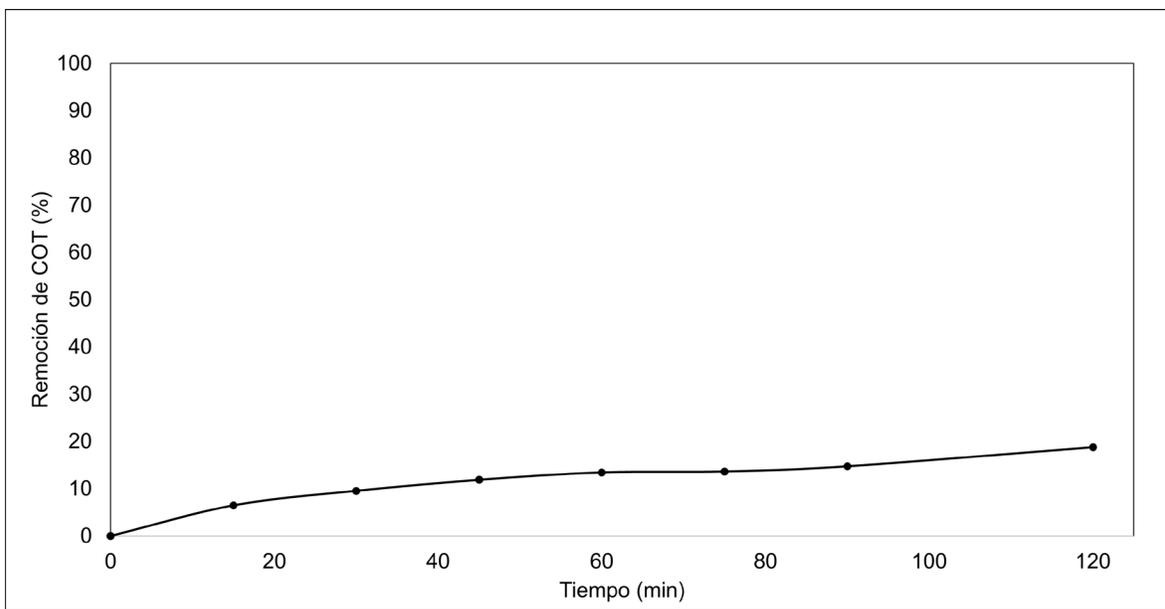


Figura 38 Remoción de COT en solución de acetaminofén de 1 mg/L mediante fotólisis.

4.5.2.2 Fotocatálisis.

Para el caso de la fotocatálisis mostrada en la Figura 39, por un tiempo de dos horas se removió el 65.20% de la materia orgánica en una solución de 1 mg/L de acetaminofén, lo que nos demuestra que es más efectivo usar el método de fotocatálisis sobre el método de fotólisis ya que gracias al catalizador la reacción se lleva con mayor rapidez.

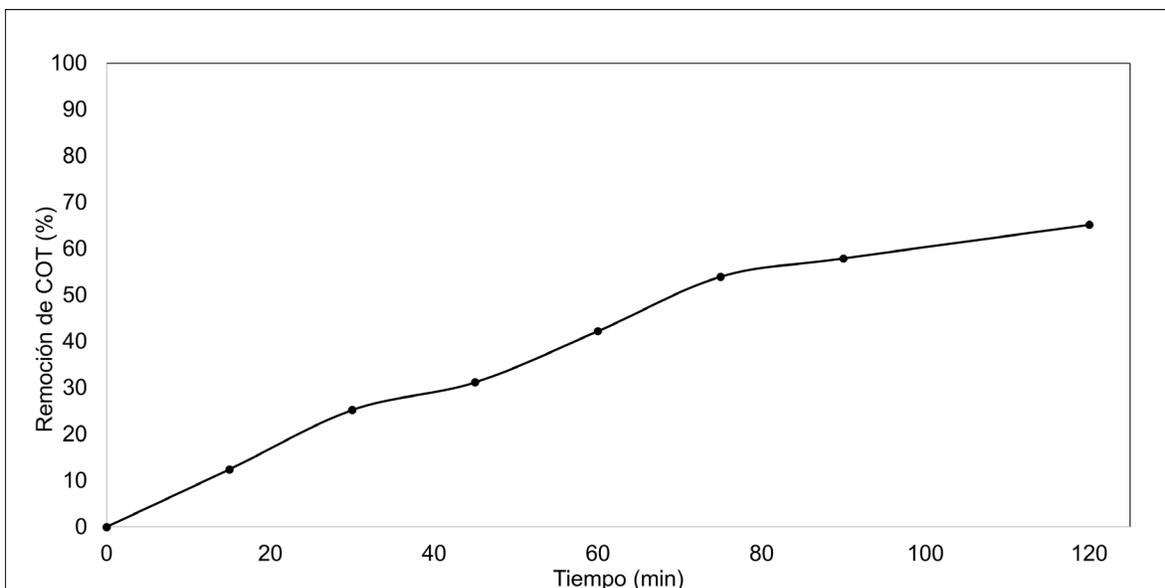


Figura 39 Remoción de COT en solución de acetaminofén de 1 mg/L mediante fotocatalísis.

Análisis del proceso fotocatalítico. Ventajas sobre el mecanismo de fotólisis directa.

Se observa en la Figura 40 que con la fotólisis se llega a una remoción del 18.80%, mientras que con la fotocatalísis se llega a 65.20%, casi el triple de remoción de COT en la misma cantidad de tiempo. También se observa que puede continuarse aún el proceso de oxidación y no hay impedimento por parte de los subproductos generados a inhibir las reacciones de oxidación promovidas por el sistema.

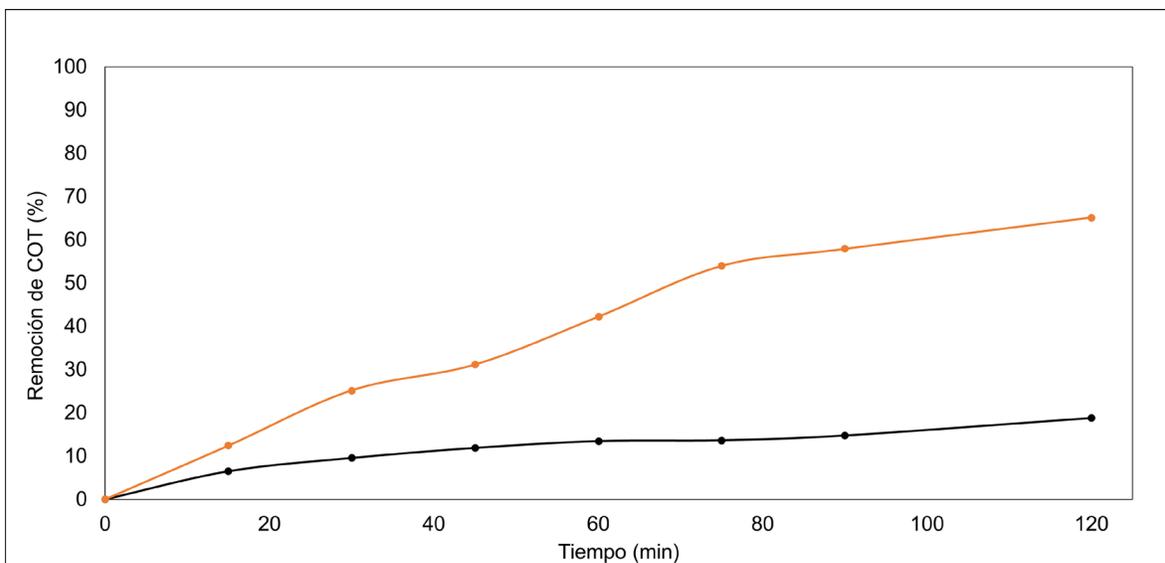


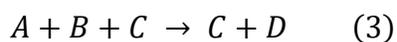
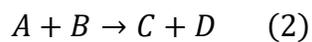
Figura 40 Comparación de los resultados obtenidos por la remoción de COT en solución de acetaminofén por fotocatalísis (naranja) y por fotólisis (negro).

4.6 Cinética química de las reacciones de oxidación

En cinética química, el estudio de las velocidades de reacción depende de las especies que intervienen en la reacción (reactivos). Puede ser que intervenga una sola especie, como en la reacción:



o intervengan 2 o más especies como las reacciones:



La mayoría de las reacciones químicas se dan como en el caso (2), para el cual la velocidad de reacción sería:

$$Velocidad = k[A][B]$$

Siendo esta una reacción global de orden 2. Sin embargo, a veces se puede suponer que la especie B no interviene directamente, tal es el caso de que:

- Sea un reactivo presente en exceso.
- Sea un reactivo que actué como disolvente.
- Sea un reactivo que presente una concentración constante conforme pasa el tiempo de reacción.

La velocidad de reacción dependerá entonces solamente de la especie A, por lo que la expresión de velocidad se puede escribir como:

$$Velocidad = k'[A]$$

A esta expresión se le conoce como: Ecuación de pseudo orden con respecto a la especie A, en la cual se ve involucrado solamente la concentración de la especie que reacciona (en este caso el reactivo "A") y una constante k' , que se conoce como constante de pseudo orden, la cual es igual a:

$$k' = k[B]$$

donde k es la constante de velocidad de la reacción original.

Las ecuaciones de velocidad de pseudo orden se trabajan principalmente de orden uno, aunque también pueden darse reacciones de pseudo orden que tengan grados mayores (Petrucci et al., 2011).

Para finalizar el experimento se determinó del orden de reacción y constante de rapidez de las reacciones de oxidación.

Para determinar el orden de reacción, se usó la ecuación del libro Química general de Ralph H. Petrucci de la Tabla 12.

Tabla 12 Cinética de reacciones (Petrucci et al., 2011).

Orden	Ec. De Velocidad	Ec. Integrada	Línea recta
1	$velocidad = k[A]$	$ln [A]_t = -akt + ln[A]_0$	$ln[A]$ vs. tiempo

Las ecuaciones integradas de la Tabla 12 están organizadas como si fueran ecuación de la línea recta: $y = b + mx$.

Por lo que para determinar el orden de reacción y constante de rapidez de las reacciones de oxidación en la Figura 41 se graficó lo siguiente:

- En el eje **X** el tiempo y en el eje **Y** el logaritmo natural de la concentración o **$ln [A]_t$** .

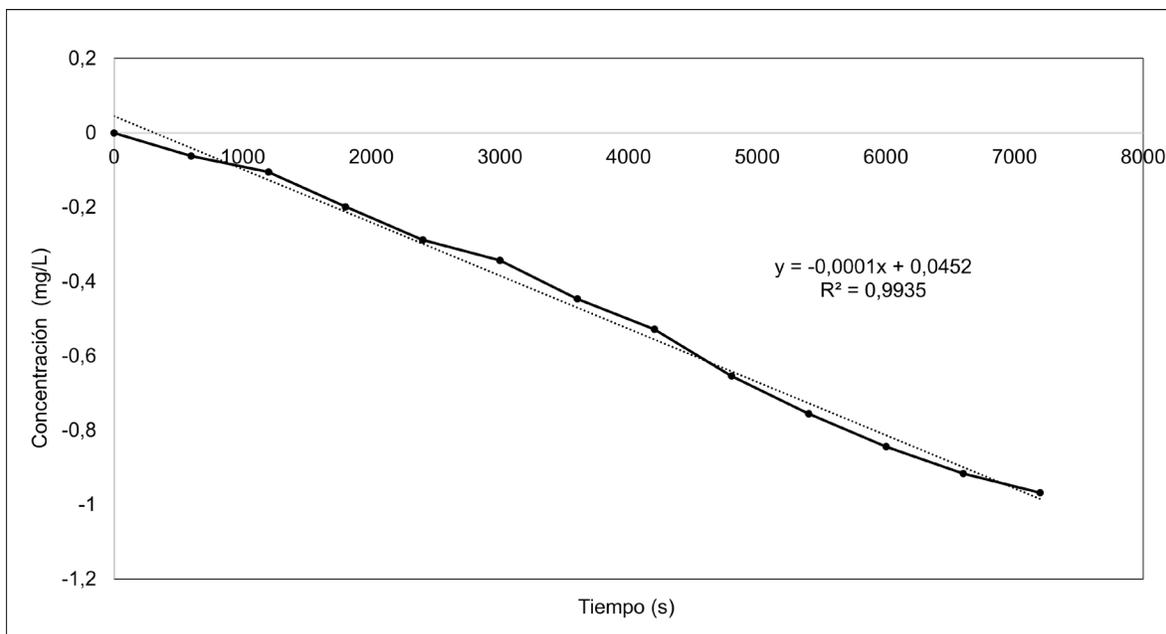


Figura 41 Orden 1 para el método de oxidación por fotólisis para el acetaminofén.

En la Figura 41 se observa una R^2 que se acerca a 1 es $R^2 = 0,9935$. Al seguir el formato de ecuación de la línea recta, la constante k tiene un valor de 0.0001.

En el caso del fenol, para una concentración de 20 mg/L de fenol se removió el 70.5% para el mecanismo por fotólisis y 94.5% para el mecanismo por fotocátalisis de este en dos horas de reacción.

Y para el caso del acetaminofén, para una concentración de 1 mg/L de fenol se removió el 62% para el mecanismo por fotólisis y 88.6% para el mecanismo por fotocátalisis de este en dos horas de reacción.

Los resultados anteriores prueban que existe un efecto de oxidación y disminución de la cantidad inicial de fenol y acetaminofén por la acción conjunta de la malla recubierta de TiO_2 y la luz UV más la aireación del sistema. Las constantes cinéticas fueron evaluadas de acuerdo con los datos de concentración obtenidos y se obtuvo

que siguen un comportamiento de pseudo primer orden para los mecanismos por fotolisis y por fotocatalisis, lo que permite que la cinética pueda representarse con una expresión semejante a la de una ecuación de velocidad de primer orden para ambos mecanismos.

Los valores de las constantes cinéticas para el fenol tanto para el mecanismo por fotolisis y el mecanismo por fotocatalisis se muestran en la Tabla 13.

Tabla 13 Constantes cinéticas de degradación del fenol.

Mecanismos para Fenol	K (s ⁻¹)	R ²
Fotolisis	1 x 10 ⁻⁵	0.955
Fotocatalisis	4 x 10 ⁻⁴	0.967

Y los valores de las constantes cinéticas para el acetaminofén tanto para el mecanismo por fotolisis y el mecanismo por fotocatalisis se muestran en la Tabla 14.

Tabla 14 Constantes cinéticas de degradación del acetaminofén.

Mecanismos para Acetaminofén	K (s ⁻¹)	R ²
Fotolisis	1 x 10 ⁻⁴	0.993
Fotocatalisis	1 x 10 ⁻³	0.878

5 Capítulo V: Conclusiones

En este trabajo se mostró la viabilidad técnica de la remoción de un contaminante emergente (acetaminofén) bajo distintos mecanismos de oxidación como complemento en plantas de tratamiento de aguas residuales y eligiendo como contaminante modelo el fenol.

Estas tecnologías son prometedoras para la situación actual del uso no mensurable de muchos fármacos entre ellos el paracetamol en la sociedad y a su vez el nulo conocimiento para gran parte de la población sobre la forma adecuada del desecho de muchos de estos compuestos, además que esta tecnología en particular es amigable con el medio ambiente pues es empleando en condiciones normales de operación como lo son temperatura y presión ambiente y se hace uso de recursos apropiados (un material de soporte y un compuesto activo no tóxico), se puede conseguir la degradación de compuestos orgánicos en solución acuosa los cuales actualmente se encuentran en los cuerpos acuáticos en concentraciones demasiado pequeñas por esta razón son difícilmente tratables bajo medios convencionales pues pasan desapercibidas.

Para este fin se hicieron distintas pruebas, para empezar con un compuesto del cual ya se tienen distintos estudios y que a su vez fue el que nos indicó que nuestro sistema funcionaba, el fenol, una vez que observado lo anterior, se procedió a valorar el compuesto de estudio, el acetaminofén, de ambos compuestos logró visualizar que se tienen la posibilidad de lograr la transformación del compuesto original hasta llegar a la mineralización.

Esto podría ser de interés para su aplicación a escala industrial debido a que no hace falta de demasiada inversión para su utilización a gran escala, además de que podría ser acoplado de forma simple a otros procesos que ya se encuentren instalados como los procesos biológicos convencionales, pues los mecanismos

estudiados en este trabajo, al ser capaces de degradar sustancias que estos procesos biológicos no son capaces de oxidar, pueden transformarse en alternativas de post tratamiento y de esta manera asegurar la transformación total del fármaco acetaminofén hasta compuestos menos complejos.

5.1 Comparación de eficiencias entre mecanismos de oxidación.

Para verificar y descartar que nuestro contaminante modelo (fenol) y nuestro contaminante principal (acetaminofén) se degradara por otros medios que no fueran atribuibles al catalizador se realizaron pruebas variando el sistema, pero manteniendo el tiempo de 2 horas, la cantidad de muestras tomadas, la aireación y cada prueba se realizó por triplicado.

Estas pruebas fueron: únicamente aireación con los contaminantes, malla sin catalizador, fotólisis directa y fotocátalisis, de los cuales no se hizo hincapié en las primeras dos (sólo aireación y con la malla sin ningún recubrimiento) ya que no se observaron cambios considerables comparándolas con las pruebas de fotólisis directa y fotocátalisis donde se logró observar cambios medibles, lo que nos indicó que nuestros compuestos (fenol y acetaminofén) en efecto se estaban transformando en compuestos menos complejos según la literatura.

Teniendo en cuenta estos resultados se concluyó que nuestro sistema funcionaba pues pudimos observar que el fenol y el acetaminofén se transformaron, esto se determinó porque se realizaron pruebas por medio de un espectrofotómetro, de Demanda Química de Oxígeno y de Carbono Orgánico Total y se observó que la remoción del acetaminofén por fotólisis fue del 18.80% en 2 horas y para la fotocátalisis fue de 65.20% en las mismas 2 horas lo que indica que la fotocátalisis fue 3.47 veces más rápida que la fotólisis y para el caso del fenol se observó que con la fotólisis se llega a una remoción del 27.01%, mientras que con la fotocátalisis se llega a 46.76%, casi el doble de remoción de COT en la misma cantidad de

tiempo (2 horas) lo que indica que la fotocatalisis fue 1.73 veces más rápida que la fotolisis.

Un reto grande al realizar esta parte del trabajo fue trabajar con las concentraciones tan bajas del acetaminofén esto porque el objetivo era realizar la degradación de la forma más apegada a la concertación encontrada en la literatura, que es de microgramos, lo que se puede interpretar como casi 0.

5.2 Recomendaciones.

Se propone realizar este procedimiento en un reactor Plug Flow Reactor Model (PFR o de flujo pistón) o bien un Continuous Stirred Tank Reactor (CSTR o reactor continuo de tanque agitado /mezcla compuesta), para observar cómo afectaba el flujo y también haciendo variaciones en el de pH en el agua.

Lo más difícil de trabajar con concentraciones muy pequeñas de acetaminofén fue que se tuvo un excesivo cuidado con la limpieza y manipulación de los materiales, ya que sólo se quería registrar al acetaminofén no a algún otro compuesto, probablemente si se hacen las anteriores pruebas para una concentración mayor, se observen los mismos resultados y se necesite menos cuidado.

Adicional, para el trabajo del recubrimiento y optimización de la malla con catalizador, se recomienda hacer le pruebas a la malla bajo microscopio de:

- La maya sin recubrimiento: para observar si inicialmente es porosa y esto hace que el catalizador se adhiera mejor.
- El recubrimiento inicial: para ver la cantidad de catalizador que se adhiere y si no hay un desgaste de la malla.
- Revisar la malla cada 2 horas: para determinar la pérdida del catalizador o posible desgaste de la malla o bien si se adhirió algún compuesto externo por medio de balanza (peso) o bien en el microscopio.

- Crear porosidad en la maya con algún ácido: para ver si el recubrimiento es mayor y de esta forma se puede obtener un mayor tiempo de vida del catalizador.

Todos los residuos de este experimento fueron llevados a la Unidad de Gestión Ambiental (UGA) de la facultad de Química.

6 Bibliografía

1. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (2008). *Toxicological profile for Phenol*. Atlanta, GA: U.S.: Department of Health and Human Services, Public Health Service.
2. Ahmed, S., Rasul, M., Brown, R., & Hashib, M. (2011). Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *Elsevier*, 311-330.
3. Ali, M., & Sreekrishnan, T. (May de 2001). Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: A review. *Elsevier*, 175-196.
4. Alonso-Vante, N. (2003). *Electroquímica y electrocatálisis. Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones, primera parte, volumen Ib*. Buenos Aires: El Cid Editor.
5. Augustynski, J. (1993). The role of the surface intermediates in the photoelectrochemical behaviour of anatase and rutile TiO₂. *Electrochimica Acta*, 38 (1), 43-46.
6. Becerril, B. J. (09 de agosto de 2020). *Contaminantes emergentes en el agua*. Obtenido de Revista Digital Universitaria [en línea]. 10 de agosto de 2009, Vol. 10, No. 8:
<http://www.revista.unam.mx/vol.10/num8/art54/int54.htm>
7. Byrne, C., Subramanian, G., & Pillai, S. (2018). Recent advances in photocatalysis for environmental applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*.
8. Byrne, C., Subramanian, G., & Pillai, S. C. (June 2018). Recent advances in photocatalysis for environmental applications. (Elsevier, Ed.) *Journal of Environmental Chemical Engineering*.

9. Candal, R. J., Bيلمes, S. A., & Blesa, M. A. (2001). Semiconductores con Actividad Fotocatalítica. In M. A. Blesa, *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea* (pp. 79-101). Red CYTED VIII-G.
10. Carbajo Olleros, J. (2013). Aplicación de la fotocatalisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nanoestructurados de TiO₂ (tesis doctoral). *Univesidad autónoma de Madrid, facultad de ciencias*, 28-52.
11. chemicalsafetyfacts.org. (2019, noviembre 24). *chemicalsafetyfacts.org*. Retrieved from <https://www.chemicalsafetyfacts.org/es/dioxido-de-titanio/>
12. Diaz-Uribe, C., Vallejo, W., Reales, Y., & Correa, P. (2015). Degradación de fenol por proceso Haber-Weiss fotoinducido por luz visible con Tetracarboxifenilporfirina de cobre (ii) anclada al dióxido de titanio. *Prospectiva (13)*, 47-48.
13. Domènech, X., Jardim, W., & Litter, M. (2004). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. *researchgate*, 1-25. Recuperado el 21 de 11 de 2019, de https://www.researchgate.net/publication/237764122_Procesos_avanzados_de_oxidacion_para_la Eliminacion_de_contaminantes
14. Fagan, R., McCormack, D., Dionysiou, D., & Pil, S. (2015). A review of solar and visible light active TiO₂ photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 42, 2-14.
15. Fernández Ibáñez, P. (2003). Propiedades coloidales de partículas de TiO₂: aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas. *Universidad de Granada (tesis doctoral)*.
16. Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* 238, 37-38. Recuperado el 2019 de 07 de 03, de <https://www.nature.com/articles/238037a0>

17. Hanaor, D., & Sorrell, C. (2011). Review of the anatase to rutile phase transformation. *J. Mater. Sci.* 46, 855-874.
18. Hashimoto, K., Irie, H., & Fujishima, A. (2005). TiO₂ a historical overview and future prospects. *Japanese Journal of Applied Physics* 44, 8269-8285.
19. Herrmann, J.-M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Elsevier, Catalysis Today*, 115-129.
20. Herrmann, J.-M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53.
21. Jamieson, J. C., & Olinger, B. (1969). Estudios de presión-temperatura de anatasa, brookita, rutilo y TiO₂ (II): una discusión. *Mineralogista estadounidense: Journal of Earth and Planetary Materials* , 54 (9-10), 1477-1481.
22. Kevin Watkins. (2006). *Informe sobre Desarrollo Humano 2006 Más allá de la escasez: Poder, pobreza y la crisis mundial del agua*. Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo (PNUD). Madrid: Aedos, s.a.
23. Kümmerer, K. (2009). The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges. (Elsevier, Ed.) *Journal of Environmental Management*.
24. Landmann, M., Rauls, E., & Schmidt, W. G. (2012). The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂. *Journal of Physics Condensed Matter*. 24, 495-503.
25. Larson, A. M. (2007). Acetaminophen Hepatotoxicity. *Elsevier*, 525-548.
26. López Ojeda, G. (2010). Tratamiento de fenol utilizando celdas electroquímicas funcionando con los principios de oxidación anódica,

- electrogeneración del reactivo de fenton y fotocátalisis. (Tesis de maestría). *Facultad de Química, UNAM*, 1-149.
27. López Ojeda, G. C., Vargas Zavala, A. V., Gutiérrez Lara, M. R., Ramírez Zamora, R. M., & Durán Moreno, A. (2011). Oxidación fotoelectrocatalítica de fenol y de 4-clorofenol con un soporte de titanio impregnado con TiO₂. *Revista internacional de contaminación ambiental* 27 (1), 75-84.
28. Martínez, A., Acosta, D., & López, A. (2003). Efecto del contenido de Sn sobre las propiedades físicas de películas delgadas de TiO₂. *Superficies y vacío*, vol. 16, núm. 1, 5-9.
29. Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. (2003). *Guías para manejo seguro y gestión ambiental de 25 sustancias químicas*. Colombia: Bogotá, D.C. : El Ministerio.
30. Petrović, M., Gonzalez, S., & Barceló, D. (2003). Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry; Elsevier*, 685-696.
31. Petrucci, R., Herring, F., Madura, J., & Bissonnette, C. (2011). *Química General principios y aplicaciones modernas*. Madrid: PEARSON EDUCACIÓN, S. A.
32. Pillai, S. C., Lavrenčič Štangar, U., A. Byrne, J., Pérez Larios, A., & Dionysiou, D. D. (2014). Photocatalysis for disinfection and removal of contaminants of emerging concern. *Catalysis Today* 246, 133-142.
33. Prieto-Rodríguez, L., Oller, I., Klammerth, N., Agüera, A., Rodríguez, E., & Malato, S. (2013). Application of solar AOPs and ozonation for elimination of micropollutants in municipal wastewater treatment plant effluents. *Elsevier*, 1521-1528.
34. *Quimica.es*. (20 de 01 de 2021). Obtenido de <https://www.quimica.es/enciclopedia/Paracetamol.html#S.C3.ADntesis>

35. Rodríguez, J., Candal, R. J., Solís, J., Estrada, W., & Blesa, M. A. (2005). El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones. *Sol. Safe Water* (9), 135-152.
36. Roig Bondia, J. (2014). Eliminación de contaminantes emergentes mediante humedales artificiales como sistema alternativo o complementario a un tratamiento de aguas convencional. *Universitat Politècnica de València, Máster Universitario en Ingeniería Hidráulica y Medio Ambiente-Màster*.
37. Ruiz Fernández, N. (2007). *Aplicación del análisis del ciclo de vida en el estudio ambiental de diferentes procesos avanzados de oxidación (Tesis doctoral)*. Bellaterra, Barcelona: Universitat autònoma de Barcelona.
38. Santos, A., Yustos, P., Quintanilla, A., Rodríguez, S., & García-Ochoa, F. (2002). Route of the catalytic oxidation of phenol in aqueous phase. *Applied Catalysis B: Environmental*, 39, 97-113.
39. Sclafani, A., & Herrmann, J. (1996). Comparison of the photoelectronic and photocatalytic activities of various anatase and rutile forms of titania in pure liquid organic phases and in aqueous solutions. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(32), 13655-13661.
40. Shaham-Waldmann, N., & Paz, Y. (2016). Away from TiO₂: A critical minireview on the developing of new photocatalysts for degradation of contaminants in water. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 42, 72-80.
41. Tanaka, K., Capule, M. F., & Hisanaga, T. (1991). Effect of crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic action. *Chemical Physics Letters* 187, 73-76.
42. Vasquez Ribera, L., & Copare Morales, Y. (2012). Validación retrospectiva del método analítico por espectrofotometría para la cuantificación del acetaminofeno (Industrias Farmacéuticas IFA). *Univ. Cienc. Soc.*, 34-43.

43. Watanabe, T., Nakajima, A., Wang, R., Minabe, M., Koizumi, S., Fujishima, A., & Hashimoto, K. (1999). Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass. *Thin Solid Films* 351, 260-263.
44. Watson, W. A., Litovitz, T. L., Klein-Schwartz, W., Rodgers, G. C., Youniss, J., Reid, N., . . . Borys, D. (2004). Annual Report of the American Association of Poison Control Centers Toxic Exposure Surveillance System. *Am J Emerg Med*(22), 335-404.
45. Zheng, Zhang, W., Zou, L., & Wang, L. (2009). Photocatalytic TiO₂/adsorbent nanocomposites prepared via wet chemical impregnation for wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis A General* 371, 1-9.