



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE AGUASCALIENTES

CENTRO DE CIENCIAS BÁSICAS
DEPARTAMENTO DE TOXICOLOGÍA

TESIS

Tratamiento de Efluentes Hospitalarios Mediante
Fotocatálisis Heterogénea y Luz Visible

PRESENTA

Carlos Eduardo Encarnación Ambriz

Para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS ÁREA TOXICOLOGÍA.

TUTOR

Dra. Iliana Ernestina Medina Ramírez.

COMITÉ TUTORAL

Asesor: Dr. Juan Jáuregui Rincón.

Asesor: Dr. Juan Manuel Peralta Hernández

Aguascalientes, Ags. A noviembre del 2014

Esta tesis se realizó con el apoyo del CONACyT.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE AGUASCALIENTES

CENTRO DE CIENCIAS BÁSICAS

**I.A. CARLOS EDUARDO ENCARNACIÓN AMBRIZ,
ALUMNO (A) DE LA MAESTRÍA EN
CIENCIAS EN EL ÁREA DE TOXICOLOGÍA
P R E S E N T E .**

Estimado (a) alumno (a) Encarnación:

Por medio de este conducto me permito comunicar a Usted que habiendo recibido los votos aprobatorios de los revisores de su trabajo de tesis y/o caso práctico titulado: **"TRATAMIENTO DE EFLUENTES HOSPITALARIOS MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA Y LUZ VISIBLE"**, hago de su conocimiento que puede imprimir dicho documento y continuar con los trámites para la presentación de su examen de grado.

Sin otro particular me permito saludarle muy afectuosamente.

ATENTAMENTE
Aguascalientes, Ags., 27 de noviembre de 2014
"SE LUMEN PROFERRE"
EL DECANO

M. en C. JOSÉ DE JESÚS RUIZ GALLEGOS





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE AGUASCALIENTES

M. en C. José de Jesús Ruiz Gallegos
DECANO DEL CENTRO DE CIENCIAS BÁSICAS
P R E S E N T E

Por medio del presente como Tutor designado del estudiante **CARLOS EDUARDO ENCARNACIÓN AMBRIZ** con ID 16945 quien realizó la tesis titulada: **TRATAMIENTO DE EFLUENTES HOSPITALARIOS MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA Y LUZ VISIBLE**, y con fundamento en el Artículo 175, Apartado II del Reglamento General de Docencia, me permito emitir el **VOTO APROBATORIO**, para que *el/* pueda proceder a imprimirla, y así como continuar con el procedimiento administrativo para la obtención del grado.

Pongo lo anterior a su digna consideración y sin otro particular por el momento, me permito enviarle un cordial saludo.

ATENTAMENTE
"Se Lumen Proferre"

Aguascalientes, Ags., a 25 de Noviembre de 2014.

Dra Iliana Ernestina Medina Ramirez
Profesor-Investigador y Tutora

c.c.p.- Interesado
c.c.p.- Secretaría de Investigación y Posgrado
c.c.p.- Consejero Académico
c.c.p.- Minuta Secretario Técnico



M. en C. JOSE DE JESUS RUIZ GALLEGOS
DECANO DEL CENTRO DE CIENCIAS BÁSICAS
PRESENTE

Por medio de la presente como asesor designado del estudiante **CARLOS EDUARDO ENCARNACIÓN AMBRIZ**, con ID 16945, quien realizó la tesis titulada: **TRATAMIENTO DE EFLUENTES HOSPITALARIOS MEDIANTE FOTOCATALISIS HETEROGENEA Y LUZ VISIBLE**, y con fundamento en el Artículo 175, apartado II del Reglamento General de Docencia, me permito emitir mi **VOTO APROBATORIO**, para que él pueda proceder a imprimirla, y así como continuar con el proceso de obtención del grado.

Pongo lo anterior a su digna consideración y sin otro particular por el momento, me permito enviarle un cordial saludo.

ATENTAMENTE
"SE LUMEN PROFERRE"

Aguascalientes, Ags. a 26 de Noviembre de 2014



Dr. Juan Jáuregui Rincón
Asesor de tesis

c.c.p. Interesado
c.c.p. Secretaria de Investigación y Posgrado
c.c.p. Jefatura del Depto. de Química
c.c.p. Consejo Académico
c.c.p. Minuta Secretaria Técnica



CIATEC

M. en C. José de Jesús Ruiz Gallegos
DECANO DEL CENTRO DE CIENCIAS BASICAS
P R E S E N T E

Por medio del presente como asesor externo designado del estudiante **CARLOS EDUARDO ENCARNACIÓN AMBRIZ** con ID 16945 quien realizó la tesis titulado: **TRATAMIENTO DE EFLUENTES HOSPITALARIOS MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA Y LUZ VISIBLE**, y con fundamento en el Artículo 175, Apartado II del Reglamento General de Docencia, me permito emitir el **VOTO APROBATORIO**, para que *el* pueda proceder a imprimirla, y así como continuar con el procedimiento administrativo para la obtención del grado.

Pongo lo anterior a su digna consideración y sin otro particular por el momento, me permito enviarle un cordial salud

ATENTAMENTE
"Se Lumen Proferre"
Aguascalientes, Ags., a 25 de Noviembre de 2014.

Dr. Juan Manuel Peralta Hernández
Investigador y asesor externo de tesis

c.c.p.- Interesado
c.c.p.- Secretaría de Investigación y Posgrado
c.c.p.- Consejero Académico
c.c.p.- Minuta Secretario Técnico

AGRADECIMIENTOS

Con particular mención a mis padres que con todo su amor, esfuerzo y dedicación me han proporcionado la motivación, herramientas y oportunidades para lograr cada una de mis metas.

A mis hermanos Sandra, Sofía, Javier y Hugo; personas integrales, trabajadoras y alegres; una extensión de la enseñanza de mis padres y ejemplo digno de seguir.

En general agradecer a mi Comité Tutoral por aceptar y comprometerse con mi proyecto. A la Dra. Iliana Medina por su dedicación, exigencia y disciplina que me impulsaron a mejorar, ser más constante, atento, meticuloso, paciente y madurar a nivel profesional y personal. Al Dr. Juan Manuel Peralta por su ejemplar pasión por la investigación y al Dr. Juan Jáuregui por sus importantes aportaciones.

A Alejandro Mosqueda, Eduardo Flores, Araceli Jiménez, Magdalena Przeliorz y Héctor Pérez. Pieza fundamental para el comienzo y conclusión de este proyecto, increíbles amigos e importantes pilares en mi vida.

A Ivonne Chaidés por su inmensa amistad a lo largo de toda la maestría.

A mis compañeros de laboratorio Cristina Romo y Axel Huerta por acompañarme en esta gran experiencia, por sus interesantes conversaciones y apoyo constante.

Haciendo una especial mención a grandiosas personas como: Noé Sánchez, Jessica Macías, Rafael Barba, Ricardo Navarro, Monserrat Hiriartt, Ma. del Carmen Ambriz, Marcela Villanueva, Alberto Carmona, Janina Duque y Arturo Ortiz por todos sus bien intencionados consejos.

DEDICATORIA

A Coco y Javier, excepcionales personas.



ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL	1
ÍNDICE DE TABLAS	7
ÍNDICE DE GRÁFICAS	8
ÍNDICE DE FIGURAS.....	10
ACRÓNIMOS.....	13
RESUMEN.....	15
ABSTRACT.....	17
INTRODUCCIÓN	19
CAPITULO 1: MARCO TEÓRICO.....	20
1.1 Problemática del agua en México	20
1.1.1 Recursos hídricos de Aguascalientes	20
1.1.2 Contaminación del agua en Aguascalientes.....	21
1.2 Contaminantes orgánicos emergentes.....	22
1.2.1 Productos farmacéuticos	22
1.2.1.1 Hormonas: Disruptores endócrinos.....	24
1.2.1.2 Diclofenaco	26
1.3 Análisis de aguas residuales en México.....	27
1.3.1 Retos en el análisis de contaminantes emergentes en agua	27
1.4 Tratamiento de aguas residuales	28
1.4.1 Tratamiento terciarios o avanzados.....	29
1.4.1.1 Procesos de oxidación avanzada	29
1.5 Fotocatálisis heterogénea	30
1.5.1 Dióxido de titanio nano-estructurado.....	32

1.5.1.1 Síntesis por método sol-gel.....	32
1.5.1.2 Nano-estructuras y dopaje.....	32
1.5.2 Inmovilización de TiO ₂ nano-estructurado.....	33
1.5.3 Caracterización de catalizadores soportados.....	36
1.5.3.1 Microscopía de fuerza atómica.....	37
1.5.3.2 Microscopía de barrido electrónico.....	37
1.5.3.3 Voltamperometría cíclica.....	38
1.5.4 Parámetros de las reacciones fotocatalíticas.....	38
1.5.4.1 pH.....	38
1.5.4.2 Temperatura (energía cinética).....	39
1.5.4.3 Oxígeno disuelto.....	39
1.5.4.4 Concentración de contaminantes y iones.....	40
1.5.4.5 Fuente de irradiación.....	40
1.5.4.6 Cantidad de catalizador.....	40
1.5.4.7 Flujo y agitación.....	40
1.5.5 Contaminantes modelo para evaluación fotocatalítica.....	41
1.5.5.1 Azul de metileno.....	41
1.5.5.2 Fenol.....	41
1.6 Reactores fotocatalíticos.....	42
1.6.1 Reactores con fuente de irradiación artificial.....	42
1.6.2 Reactores solares fotocatalíticos.....	43
CAPITULO 2: ANTECEDENTES.....	45
CAPITULO 3: JUSTIFICACIÓN.....	52
CAPITULO 4: OBJETIVOS.....	54

4.1 Objetivo general.....	54
4.2 Objetivos específicos	54
4.3 Pregunta central.....	54
4.4 Hipótesis.....	54
CAPITULO 5: METODOLOGÍA	55
5.1 Síntesis de nano-polvos de $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ 0.5% por el método sol-gel	55
5.2 Inmovilización de $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ 0.5% en distintos soportes.....	55
5.2.1 Síntesis de coloide.....	55
5.2.1.1 Método sol-gel	55
5.2.1.2 Método Ohno et al. (Ohno et al. 2008)	56
5.2.2 Lavado de soportes.....	56
5.2.2.1 Láminas de vidrio, esferas de vidrio y fibra de carbono.....	56
5.2.2.2 Piedra volcánica y perlita.....	56
5.2.2.3 Vidrio con película de óxido de estaño dopado con flúor.....	56
5.2.3 Recubrimiento de soporte con $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$	57
5.2.3.1 Por Inmersión (todos los soportes menos vidrio, perlita y FTO).....	57
5.2.3.2 Recubrimiento de perlita con tres técnicas	57
5.2.3.3 Por rotación para vidrio (spin-coating)	58
5.2.3.4 Depósito electroforético (Wahl & Augustynski, 1998)	58
5.3 Evaluación de adhesión.....	59
5.4 Métodos de análisis de compuestos orgánicos.....	59
5.4.1 Absorbancia ultravioleta/visible	59
5.4.2 Carbono orgánico total (COT)	59
5.4.3 Demanda química de oxígeno (DQO)	59

5.5 Evaluación fotocatalítica con azul de metileno y DCF.....	60
5.5.1 Azul de metileno	60
5.5.1.1 Remoción con $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ soportado en vidrio o fibra de carbono.....	60
5.5.1.2 Degradación con $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ soportado en vidrio o fibra de carbono	60
5.5.2 Diclofenaco	61
5.5.2.1 Degradación con catalizador soportado en vidrio o FTO	61
5.5.3 Degradación por medio de electro-foto-catálisis	61
5.6 Evaluación de $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ @perlita	62
5.6.1 Análisis de perlita y $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ @perlita como adsorbente	62
5.6.1.1 Cinética de adsorción.....	62
5.6.1.2 Isoterma de adsorción	62
5.6.2 Evaluación fotocatalítica de $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ @perlita	63
5.6.2.1 Evaluación de prototipo de reactor fotocatalítico con luz visible.....	63
5.6.2.2 Tratamiento de efluente acuoso hospitalario	63
CAPITULO 6: RESULTADOS.....	64
6.1 Catalizador $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ soportado en distintas matrices.....	64
6.2 Reactor con irradiación LED	66
6.3 Contaminantes modelo para evaluación fotocatalítica.....	66
6.3.1 Azul de metileno	66
6.3.2 Estrona y estradiol.....	67
6.3.3 Diclofenaco	67
6.4 Fibra de carbón.....	70
6.4.1 Caracterización.....	70
6.4.1.1 Microscopía óptica.....	70

6.4.2 Evaluación fotocatalítica.....	72
6.5 Placas de vidrio	73
6.5.1 Caracterización.....	74
6.5.1.1 Microscopía óptica.....	74
6.5.1.2 Microscopía de fuerza atómica	74
6.5.1.3 Microscopía de barrido electrónico.....	75
6.5.2 Evaluación de adhesión.....	76
6.5.3 Evaluación fotocatalítica.....	77
6.5.3.1 Azul de metileno	77
6.5.3.2 Diclofenaco	77
6.6 Vidrio con película de óxido de estaño dopado con flúor.....	78
6.6.1 Caracterización.....	79
6.6.1.1 Microscopía óptica.....	79
6.6.1.2 Microscopía de fuerza atómica	80
6.6.1.3 Microscopía de barrido electrónico.....	80
6.6.1.4 Voltamperometría cíclica.....	81
6.6.2 Evaluación de adhesión.....	82
6.6.3 Evaluación fotocatalítica.....	82
6.7 Perlita	84
6.7.1 Caracterización.....	85
6.7.1.1 Microscopía de barrido electrónico.....	85
6.7.2 Evaluación fotocatalítica.....	87
6.7.2.1 Análisis de sistema de agitación.	87
6.8 Prototipo de reactor fotocatalítico.....	89

6.9 Efluente hospitalario	91
6.9.1 Análisis fisicoquímico.....	91
6.9.2 Tratamiento fotocatalítico.....	91
CAPITULO 7: DISCUSIONES.....	93
7.1 Inmovilización de $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$	93
7.1.1 Alumina.....	93
7.1.2 Fibra de carbono activada	94
7.1.3 Vidrio	94
7.1.4 Vidrio con película de dióxido de estaño dopado con flúor	95
7.1.5 Materiales volcánicos.....	95
7.2 Evaluación fotocatalítica.....	96
7.2.1 Azul de metileno	96
7.2.2 Tratamiento de productos farmacéuticos y hormonas estrógenas	97
7.2.3 Degradación de DCF con $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ @perlita	99
7.2.4 Desempeño de perlita en el tratamiento fotocatalítico.....	99
7.3 Prototipo de reactor fotocatalítico.....	100
7.4 Tratamiento de efluentes hospitalarios	100
7.4.1 Metodologías de análisis de fármacos en matrices complejas.....	100
7.4.2 Tratamiento fotocatalítico de efluente hospitalario	103
CONCLUSIONES	104
BIBLIOGRAFÍA	106

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Distribución porcentual de calidad de sitios de monitoreo en cuerpos de agua superficiales de la región VIII (Comisión Nacional del Agua, 2012).....	21
Tabla 2. Características fisicoquímicas de hormonas estrógenas (Fu et al., 2003; Khanal et al., 2006; Chen et al., 2007).	25
Tabla 3. Tratamiento de compuestos estrógenos empleando procesos de oxidación avanzada.....	49
Tabla 4. Parámetros previstos/no previstos durante los estudios experimentales que dificulta la comparación de distintos tratamientos fotocatalíticos (Fatta-Kassinos et al., 2011). 50	
Tabla 5. Valores teóricos y analíticos de distintas concentraciones de DCF.	69
Tabla 6. Prueba de adhesión del catalizador soportado en vidrio.....	76
Tabla 7. Prueba de adhesión del catalizador soportado en FTO.....	82
Tabla 8. Análisis de 3 días de efluente hospitalario.	91
Tabla 9. Análisis de COT y CI de efluente hospitalario tratado mediante fotocatalisis. pH= 7.0; $h\nu=15W$; tiempo=5 horas.....	92

ÍNDICE DE GRÁFICAS

Gráfica 1. % peso de $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ en distintos soportes. De izquierda a derecha: Perlita, piedra volcánica, esferas de vidrio, tamer tabs, fibra de carbono, placas de vidrio, FTO.	65
Gráfica 2. Línea de tendencia de contaminante modelo azul de metileno medida con espectrofotómetro UV/Vis. $R^2=0.99634$	67
Gráfica 3. Especiación de 40 ppm de DCF a distintos pH.	68
Gráfica 4. Curva patrón de DCF a una absorbancia de 276 nm. $R^2 = 0.99828$	68
Gráfica 5. Barrido de 200 a 350 nm de H_2O_2 en espectrofotómetro UV/Vis.	69
Gráfica 6. Cantidad de catalizador soportado (g) en cada capa de fibra de carbono. $n=3$	71
Gráfica 7. Remoción de azul de metileno con $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}\text{PG@fibra}$. (○) primero, (□) segundo y (×) tercer ciclo con 0.2927, 0.2718, 0.2401 g de catalizador al inicio de tratamiento y 0.1777 g restante al terminar los 3 ciclos, $h\nu=15$ W.	72
Gráfica 8. Remoción de azul de metileno con catalizador $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}\text{@fibra}$ (●) primero, (■) segundo y (◆) tercer ciclo con 0.0604, 0.0572, 0.0536 g de catalizador al inicio de cada tratamiento y 0.0430 g de catalizador restante al terminar los 3 ciclos, irradiación con lámpara de halógeno de 11 y 12 W, $\text{H}_2\text{O}_2=12.76$ mM.	72
Gráfica 9. Catalizador soportado (g) entre cada capa de las placas de vidrio. $n=10$	73
Gráfica 10. Remoción de azul de metileno durante la EFC de (●) primero, (■) segundo y (◆) tercer ciclo de $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}\text{@vidrio}$ con ≈ 0.0062 g del catalizador. Irradiación de LFC de 15 W, $n = 3$, $\text{H}_2\text{O}_2=12.76$ mM.	77
Gráfica 11. Tratamiento fotocatalítico de DCF con $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}\text{@Vidrio/Vis}$: mineralización COT $t= 2$ h (puntos); degradación (UV-Vis) $t=2$ h (diagonales); degradación (UV-Vis) $t=5$ h (verticales). pH: 4.5, $h\nu =$ LFC 15 W, [DCF]: 40 ppm.	78
Gráfica 12. Porcentaje (% peso) de adhesión de P25-Fe^{3+} (izquierda) y P25 (derecha) en FTO. $n=3$	79
Gráfica 13. Comparación de voltamperometría cíclica de catalizador P25 soportado en FTO dopado al 0.5% con Fe^{3+} y sin dopar. Velocidad de barrido 10 mV.	81

Gráfica 14. Voltamperometría cíclica de catalizador P25 soportado en FTO dopado al 0.5% con Fe^{3+} a distintas velocidad de barrido.82

Gráfica 15. Porcentaje de degradación de DCF con distintos tratamientos fotocatalíticos. $TiO_2-Fe^{3+}@FTO/Vis$ (verticales), $TiO_2@FTO/UV$ (horizontales), $TiO_2@FTO/UV/A$ (diagonales). pH: 4.5, t : 2 hrs, [DCF]: 20 ppm.83

Gráfica 16. Porcentaje de mineralización de DCF con distintos tratamientos fotocatalíticos. $TiO_2-Fe^{3+}@FTO/Vis$ (verticales), $TiO_2@FTO/UV$ (horizontales), $TiO_2@FTO/UV/A$ (diagonales). pH: 4.5, t : 2 hrs, [DCF]: 20 ppm.83

Gráfica 17. Porcentaje de degradación de DCF con $TiO_2-Fe^{3+}@Perlita/Vis$. Adsorción (puntos), remoción (diagonales) y degradación (verticales). [DCF]: 40 ppm, pH: 4.5, t : 5 hrs, $h\nu$: 15 W (LFC), $n=3$87

Gráfica 18. Cinética de adsorción de DCF con Perlita a diferentes pH: (●) 4.5; (■) 5.5; y (◆) 6.5; $n=2$88

Gráfica 19. Isotherma de adsorción de DCF (adsorbato) con perlita (Adsorbente). Matriz de agua (○) destilada y (●) desionizada, $n=3$88

Gráfica 20. Relación de DCF adsorbido en 24 horas por la perlita (Adsorbente) en una concentración de 11.7 g/L con respecto a la concentración inicial del fármaco. Matriz de agua (○) destilada y, (●) desionizada.88

Gráfica 21. Modelo obtenido de las líneas de tendencia logarítmica de gráfica 24. Matriz de agua (□) destilada y (–) desionizada.89

Gráfica 22. Evaluación foto-catalítica de $TiO_2-Fe^{3+}@perlita$. pH=4.5; [DCF]= 40 ppm; $h\nu$ LFC (15W); $n=3$;.....90

Gráfica 23. Tratamiento fotocatalítico de efluente hospitalario de día 1 a distintos pH: 4.5 (puntos), 7.0 (diagonales), 9.0 (verticales). $h\nu=15W$ (LFC); tiempo=5 horas, $n=3$92

Gráfica 24. Tratamiento fotocatalítico de efluente hospitalario: día 1 (puntos), día 2 (diagonales) día 3 (verticales). pH= 4.5; $h\nu=15W$ (LFC); tiempo=5 horas, $n=3$92

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Vías de introducción y distribución de los fármacos en el medio ambiente (Kümmerer 2008).....23

Figura 2. Fármacos en el medio ambiente. Formación de metabolitos y productos de transformación (Kümmerer, 2008).....24

Figura 3. Sal de diclofenaco de sodio.26

Figura 4. Proceso llevado a cabo en partículas de TiO₂ después de su excitación con UV (o $h\nu, \lambda < 310 \text{ nm}$) (Nakata & Fujishima, 2012).31

Figura 5. Dispositivo de microscopía de fuerza atómica.37

Figura 6. Potenciostato conectada a PC para análisis de datos con electrodos conectados (foto de lado izquierdo) y en la foto del lado derecho electrodos conectados a potenciostato en contacto con electrolito (solución amarilla): electrodo de trabajo (caimán negro), electrodo de referencia (caimán blanco), electrodo auxiliar (caimán rojo).....38

Figura 7. Estructura química de azul de metileno.41

Figura 8. Diagrama esquemático de reactores fotocatalítico con fuente de irradiación artificial. Foto-reactor con radiación interna (A): (1) lámpara de luz ultravioleta (6 W); (2) tubo de vidrio con membrana fotocatalítica; (3) envase cilíndrico de plástico (altura: 20 cm, diámetro: 5 cm); (4) vaso de cuarzo (Yan et al. 2005). Foto-reactor con radiación distribuida (B) (medidas en mm) (Ghosh et al. 2008). Foto-reactor con luz externa (C): (1) lámpara de luz ultravioleta; (2) tubo de cuarzo recubierto con TiO₂; (3) bomba peristáltica; (4) fuente de poder (Natarajan et al. 2011b).....43

Figura 9. Diseño conceptual de reactores fotocatalíticos solares: (a) no concentrado; (b) concentrado parabólico; (c) colector parabólico compuesto (Malato et al. 2009).44

Figura 10. Coloide de TiO₂-Fe³⁺ por método sol-gel.64

Figura 11. Soportes evaluados para inmovilizar TiO₂-Fe³⁺; Fibra de carbono (a), perlas de vidrio (b), perlita (c), placa de vidrio (d), piedra volcánica (e), tamer tabs (f).65

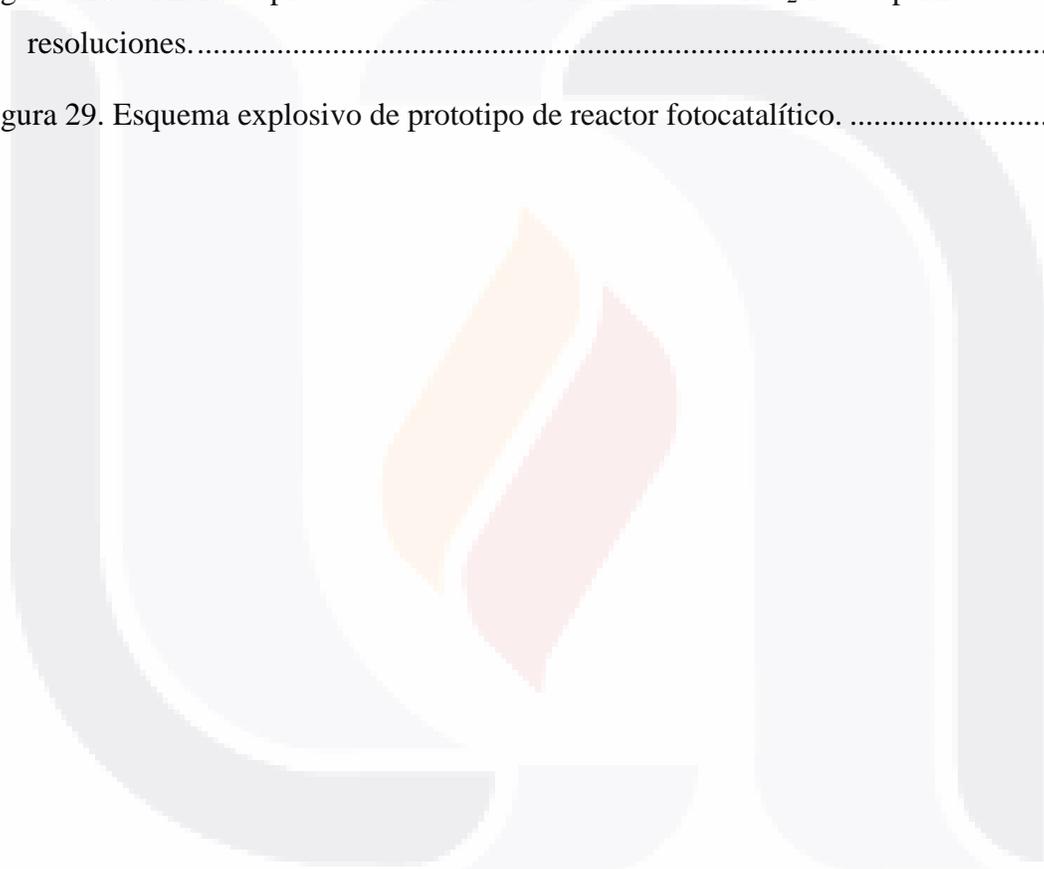
Figura 12. Reactor con irradiación LED.....	66
Figura 13. Fibra de carbono antes de soportar (izquierda) y después de soportar el $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ (derecha).....	70
Figura 14. Vista microscópica de fibra de carbono antes (izquierda) y después (derecha) de soportar el catalizador (microscopio electrónico 10x).....	71
Figura 15. Fibra de carbono en contacto con gel de $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ (izquierda) y después de calcinar (derecha) visto con estereoscopio.....	71
Figura 16. Catalizador de $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ soportando 10 capas en vidrio a diferentes velocidades de rotación; a 2500 rpm (izquierda) y 3000 rpm (derecha). Tiempo de rotación 60 segundos.....	73
Figura 17. Imagen microscópica de $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ @Vidrio.....	74
Figura 18. Microscopía de fuerza atómica (topografía lado derecho, análisis de sección lado izquierdo) de $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ @Vidrio. Área de escaneo $41.41 \mu\text{m}^2$	75
Figura 19. SEM de $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ @Vidrio.....	76
Figura 20. $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ @vidrio antes de las pruebas de adherencia (izquierda) y antes de terminar el tratamiento con agua corriente a altas temperaturas (derecha).....	76
Figura 21. Muestra de un gramo de $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ sintetizado por un método sol-gel (izquierda) y un gramo de P25 (derecha).	78
Figura 22. Imagen microscópica de $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ @FTO.....	79
Figura 23. Microscopía de fuerza atómica (topografía lado derecho; análisis de sección lado izquierdo) de $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ @FTO (arriba) y TiO_2 @FTO (abajo). Área de escaneo $100.0 \mu\text{m}^2$	80
Figura 24. SEM TiO_2 @FTO.....	81
Figura 25. Catalizador P25 dopado con Fe^{3+} (arriba) y sin dopaje (abajo) adherido a FTO antes de las pruebas de adherencia (izquierda) y después de primer prueba (derecha). 82	

Figura 26. Perlita recubierta con $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$, usando técnica de inmersión (A), impregnación (B) y rotación (B); después de secado a 250°C (1) y residuos después de sinterizar a 350°C (1).....84

Figura 27. Microscopía de barrido electrónico de perlita: sin catalizador (A y B) y con catalizador adherido por distintas técnicas; inmersión (C), impregnación (D) y rotación (E).....86

Figura 28. Microscopía de barrido electrónico de $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ @perlita a distintas resoluciones.....86

Figura 29. Esquema explosivo de prototipo de reactor fotocatalítico.89



ACRÓNIMOS

17 α -etin lestradiol	EE2
17 β -estradiol	E2
Carbono orgánico total	COT
Cloruro de polivinilo-acetato de polivinil	PVC-PVA
Colector parabólico compuesto	CPC
Comisión nacional del agua	CNA
Compuesto disruptor endócrino	EDC
Contaminante orgánicos persistente	POP
Cromatógrafo de gases acoplado a espectrómetro de masas	GC-MS
Cromatógrafo de gases acoplado a tandem de espectrómetro de masas	GC-MS ⁿ
Cromatógrafo de líquidos acoplado a espectrómetro de masas	LC-MS
Cromatógrafo de líquidos acoplado a tandem de espectrómetro masas	LC-MS ⁿ
Demanda bioquímica de oxígeno 5 días	DBO ₅
Demanda química de oxígeno	DQO
Diclofenaco	DCF
Dióxido de titanio degussa P25	P25
Electro-Fenton	EF
Ensayo por inmunoabsorción ligado a enzimas	ELISA
Equivalencia estrogénica	EEQ
Especies reactivas de oxígeno	ROS
Estriol	E3
Estrona	E1
Fibra de carbono activada	FCA
Laboratorio de química organometálica y materiales	LQOM
Luz de emisión de diodos	LED
Luz fluorescente compacta	LFC
Magnetita y metilmetacrilato	mpMMA
Microscopia de fuerza atómica	AFM
Microscopia electrónica de barrido	SEM

Microextracción en fase sólida	SPME
Norma oficial mexicana	NOM
Oxígeno disuelto	OD
Oxidación anódica	OA
Partes por millón	ppm
Planta de tratamiento de aguas residuales	PTAR
Polietileno	PE
Polipropileno	PP
Concentración porcentual en peso	% peso
Proceso avanzado de oxidación electroquímica	EAOP
Proceso de oxidación avanzada	POA
Punto de carga cero	PZC
Radical hidroxilo	•OH
Radioinmunoensayo	RIA
Residuos múltiples	RRMM
Secretaria de medio ambiente y recursos naturales	SEMARNAT
Secretaría de salud y asistencia	SSA
Sólidos suspendidos totales	SST
Universidad Autónoma de Aguascalientes	UAA
Vidrio con película de óxido de estaño dopada con flúor	FTO
Vitelogeninas	VTG
Ensayo de pantalla de estrógenos de levadura	YES

RESUMEN

La escasez de agua es un problema que aqueja y concierne a la humanidad, la contaminación de los cuerpos de agua superficiales y subterráneos donde se obtiene este vital líquido para actividades antropogénicas son afectados por la descarga de aguas residuales provenientes de los distintos sectores productivos, de servicio y uso doméstico, estos efluentes tienen un impacto directo en el ecosistema y bienestar de los organismos que viven en él, incluyendo el hombre. Las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) convencionales son una alternativa, no obstante, se ha puesto en duda su efectividad por la permanencia de moléculas orgánicas en concentraciones de micro- y/o nanogramos por litro con efectos tóxicos en el efluente.

Los efluentes hospitalarios contienen entre sus componentes fármacos y hormonas sintéticas y/o naturales con estructuras orgánicas complejas resistentes a las PTAR convencionales con efectos nocivos en organismos vivos al estar en contacto de manera crónica. El uso de tratamientos terciarios que no solo remuevan los compuestos peligrosos a una matriz sólida si no que eliminen o desactiven estas moléculas ha dado como resultado el desarrollo de los procesos de oxidación avanzada (POAs), los cuales generan radicales libres con la capacidad de degradar moléculas orgánicas recalcitrantes.

La fotocatalisis heterogénea es un POA que usa portadores de cargas foto-generadas (hueco y electrón) producidos por el TiO_2 al utilizar luz que corresponde al ancho de banda prohibido, difundiendo a la superficie para reaccionar con moléculas de agua adsorbidas, formando radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$). Los huecos foto-generados y los radicales hidroxilo oxidan moléculas orgánicas que se encuentran cerca de la superficie del TiO_2 . Mientras los electrones que se encuentran en la banda de conducción participan en los procesos de reducción, reaccionando normalmente con moléculas de oxígeno presentes en el aire para producir aniones superóxido ($\text{O}_2\bullet^-$). Es posible utilizar la luz solar que llega a la superficie, sin embargo su aprovechamiento es poco ($\approx 5\%$). En el laboratorio de química organometálica y materiales (LQOM) de la UAA se han hecho modificaciones en el catalizador como dopaje de iones Fe^{3+} insertados en la estructura cristalina de anatasa para aumentar la foto-actividad en luz visible y arreglo nano-métrico para incrementar el área superficial, dando como resultado una mejora importante en el rendimiento del catalizador.

El uso de un método de síntesis como el sol-gel utilizando reactivos amigables con el medio ambiente genera mayor expectativa sobre este tratamiento terciario.

El $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ es sintetizado en forma de nano-polvos y al ser utilizado en un sistema de tratamiento de agua a gran escala es casi imposible recuperarlo, lo que conlleva a la descarga en el efluente como contaminante secundario y aumento de costos en el proceso. En este estudio se llevó a cabo la inmovilización del catalizador en distintos materiales para su reúso e implementación en un reactor. Se recubrió la matriz sólida con una suspensión coloidal (sol) de TiO_2 dopado con Fe^{3+} ($\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$), ya adherido a la superficie del material se dejó durante una noche reposando hasta formar un gel, se secó y sinterizó a 350°C . Se evaluó el catalizador inmovilizado y el reactor fotocatalítico degradando microcontaminantes presentes en efluentes hospitalarios como hormonas esteroideas y diclofenaco (DCF) en muestras de laboratorio y reales.

El tratamiento de fotocátalisis heterogénea es una solución tecnológica muy atractiva al posibilitar el uso de energías limpias y costos de instalación económicos que hacen factible su incorporación al tren de tratamiento de las PTAR convencionales para la obtención de efluentes libres de microcontaminantes orgánicos tóxicos.

ABSTRACT

Water scarcity is a global issue that involves everybody, surface water and groundwater principal sources of anthropogenic water activities and supplies have been persistently polluted due to the wastewater discharge from the industry, services and domestic sectors, moreover these effluents have a direct impact in the environment, decreasing health of the organisms that live in the place of the discharge and around, including the human being. The use of conventional wastewater treatment plants (WWTP) was an alternative to this problem; the novel discovery of micro-pollutants with recalcitrant structure and harmful effects questioned the safety of the resulting effluent.

Hospital effluents contain drugs, synthetic and natural hormones residues with complex organic structures resistant to conventional WWTP with harmful effects on living organisms in a chronic interaction. The application of tertiary treatments not only to remove the hazardous ingredients, also to degrade or deactivate these molecules has led to the development of advanced oxidation processes (AOPs) group of technologies that generate free radicals capable to degrade recalcitrant organic molecules.

Heterogeneous photocatalysis is an AOP that use photogenerated charge carriers (hole and electron) produced by TiO_2 upon the absorption of light corresponding to the band gap that diffuse to the surface and react with adsorbed water molecules, forming hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$). The photogenerated holes and the hydroxyl radicals oxidize nearby organic molecules on the TiO_2 surface. Meanwhile, electrons in the conduction band typically participate in reduction processes, which react with molecular oxygen in the air to produce superoxide radical anions ($\text{O}_2^{\bullet-}$). The TiO_2 can be activated using solar energy that comes into the earth's surface but only take advantage of small amount of it ($\approx 5\%$). Our research group has been interested in the implementation of synthetic pathways to produce metal-doped TiO_2 . In particular, Fe^{3+} doping, which can be easily inserted into the lattice of anatasa, which generate higher photo-activity under visible light. On the other hand, the nano-metric nature of the materials, enhance the superficial area, improving the catalyst performance. The implementation of Green synthetic pathways for the production of these materials has been explored. Higher expectation has created in this treatment with the sol-gel synthesis method that uses friendly environment reagents.

The $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ materials have been fabricated in the form of nano-structured powders, hence in a water treatment system is almost impossible to recover them, resulting in a discharge with the effluent after the process ends like a second contaminant and leads to a constant use of catalyst affecting cost of operation too. The immobilization of the aforementioned catalyst was evaluated, using different materials as supports. The solid matrix was coated with the colloidal suspension (Sol) of TiO_2 doped with Fe^{3+} ($\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$), completing the process with overnight aging, drying and sintering at $350\text{ }^\circ\text{C}$ the coated matrix. Supported materials were fabricated, characterized and evaluated for the degradation of micro-pollutants (eg., steroid hormones and DCF), using laboratory and real samples.

The heterogeneous photocatalytic treatment is an attractive technology that makes possible clean energy application and low cost installations that make achievable the improvement of the conventional WWTP showing better performance for the degradation of emergent pollutants.

INTRODUCCIÓN

A continuación se presenta la investigación de un proceso fotocatalítico usando luz visible como fuente de activación aplicado para la remoción de productos farmacéuticos y hormonas considerados contaminantes emergentes presentes en efluentes hospitalarios que no son removidos en las plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales. Respondiendo a un estudio del foto-catalizador nano-estructurado $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ sintetizado por el método sol-gel e inmovilizado en distintas matrices sólidas; realizando estudios de caracterización usando SEM y AFM del catalizador soportado en las distintas matrices y proponiendo como técnicas de evaluación CG-MS, ELISA, DQO y COT como análisis en el tratamiento de muestras de laboratorio. Concluyendo con el prototipo de un foto-reactor utilizando el catalizador que obtuvo los mejores resultados para la degradación de un efluente hospitalario. Se propone un tratamiento terciario medioambientalmente amigable, económico y novedoso como solución para la degradación de contaminantes recalcitrantes de efluentes hospitalarios altamente tóxicos para organismos vivos.

TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS

CAPITULO 1: MARCO TEÓRICO

1.1 Problemática del agua en México

El agua dulce es un recurso vital para cualquier actividad antropogénica, desde actividades recreativas, riego de áreas verdes, uso en grandes industrias agropecuarias, textiles y metalúrgicas, enfriamiento de reactores nucleares, etc.

En solo dos décadas se ha duplicado el consumo del agua en nuestro planeta y México por sus procesos productivos como por el crecimiento demográfico cuenta con recursos crecientemente más limitados por persona. Esta disponibilidad restringida obedece en parte a la ubicación geológica de las poblaciones ya que 58% del territorio nacional se ubica en ecosistemas semisecos, semiáridos, áridos o hiperáridos (desiertos). Asimismo, la incertidumbre climática en todos los procesos de planeación, la demanda humana y los requerimientos productivos podrían crear un ambiente de alto riesgo por la falta de suministro de este vital líquido (Comisión Nacional del Agua, 2003). Además del ahorro de agua en los distintos sectores productivos y uso doméstico, en la actualidad es imprescindible el reúso del agua. La depuración de contaminantes en aguas residuales es una solución para la demanda en diversas actividades productivas, en algunos usos domésticos y en la agricultura, lo que obliga a desarrollar procesos eficientes de saneamiento para mitigar la falta de este vital líquido (Oswald, 2011).

1.1.1 Recursos hídricos de Aguascalientes

El agua es el recurso vital más escaso en Aguascalientes, por esto en sus cuerpos de agua es donde se refleja con mayor crudeza las consecuencias del desarrollo no sustentable. Toda la disponibilidad de agua superficial apenas alcanza para cubrir 20% de la demanda total lo que obliga a obtener el 80% restante de los mantos freáticos. El total del suministro a la población, y consumo de los sectores industriales y de servicios es obtenido de los acuíferos. La situación actual implica la sobreexplotación de los acuíferos a una tasa próxima a 100% con respecto a la recarga, un problema de calidad creciente en el recurso subterráneo y contaminación de los principales cuerpos de agua superficiales (SARH, 1987; Rodriguez et al., 1997; Avelar, 2003; Castillo, 2003). Tres de los cinco acuíferos pertenecientes al estado de Aguascalientes han sido considerados sobreexplotados en

función de la relación extracción/recarga; Valle de Aguascalientes (Clave: 0101), Valle del chicalote (Clave: 0102), El llano (Clave: 0103) (Comisión Nacional del Agua, 2012)

1.1.2 Contaminación del agua en Aguascalientes

Los recursos hídricos del país se separan en 13 Divisiones Hidrológico-Administrativas agrupadas en cuencas consideradas las unidades básicas para la administración de los recursos, el estado de Aguascalientes se encuentra dentro de la División Lerma-Santiago-Pacífico (Región VIII). Para el monitoreo de la calidad del agua se realizan pruebas de rutina, tales como Demanda Bioquímica de Oxígeno de 5 días (DBO₅), Demanda Química de Oxígeno (DQO) y Sólidos Suspendedos Totales (SST) como lo muestra la tabla 1 (Comisión Nacional del Agua, 2012).

	Excelente	Buena Calidad	Aceptable	Contaminada	Fuertemente Contaminada
DBO₅	48.7	9.3	14.0	12.7	5.3
DQO	4.0	17.3	26.7	42.0	10.0
SST	35.4	38.4	15.1	7.6	3.5

Tabla 1. Distribución porcentual de calidad de sitios de monitoreo en cuerpos de agua superficiales de la región VIII (Comisión Nacional del Agua, 2012).

En promedio se producen 103.3 Mm³/año de aguas residuales en el estado de Aguascalientes. El sector municipal, industrial, y otros (servicios, agrícola y doméstico) contribuyen con 95, 4 y 1 por ciento respectivamente del total del agua residual generada en el estado. Aunque el sector industrial genera el 4 por ciento del volumen, contribuye aproximadamente el 20% de la DBO. (Comisión Nacional del Agua, 2003). En un estudio realizado, los valores de DBO y SST del 60 por ciento de las muestras analizadas excedieron el límite máximo permitido establecido por la NOM-001-ECOL-1996 (150 mg DBO/L y 200 mg SST/L). La cuenca del río San Pedro es el sistema hidrológico más importante del estado de Aguascalientes, históricamente los residuos han sido descargados en este río. Desde hace 20 años las aguas residuales han sido tratadas antes de ser descargadas, sin embargo, los sistemas de tratamiento instalados no remueven los xenobióticos recalcitrantes quedando residuos peligrosos propensos a contaminar cuerpos de aguas libres de este problema y quedando en contacto con cualquier organismo que habite cerca de la zona de flujo de la descarga. El 96 por ciento (casi 120 millones de m³

TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS

anuales) de las aguas residuales tratadas y sin tratar desembocan directamente en éste río (Avelar et al., 2011).

1.2 Contaminantes orgánicos emergentes

Se catalogan como contaminantes orgánicos emergentes (por su acrónimo en inglés, EOCs) los componentes de desarrollo reciente, descubrimiento actual en el medio ambiente por las nuevas técnicas de análisis y/o su reciente introducción en la categoría de contaminantes. No hay un control por su falta de regulación, mientras las directrices y documentos legales no están establecidos. Estos compuestos y sus metabolitos bio-activos son continuamente introducidos a medios ambientes acuáticos y en agua de consumo donde son detectados en concentraciones traza (en el rango de ngL^{-1} o μgL^{-1}) y se han vuelto pseudo-resistentes (Sirés & Brillas, 2012; Broséus et al., 2009). Los EOCs representan una gran cantidad de compuestos que incluyen: productos farmacéuticos y de cuidado personal, pesticidas, productos veterinarios, componentes industriales, aditivos alimentarios, etc.

Está establecido que estos compuestos entran al medio ambiente por una gran variedad de fuentes y vías como: efluentes municipales de plantas de tratamiento, tanques sépticos, efluentes hospitalarios, almacenamiento subterráneo de residuos domésticos e industriales, actividades pecuarias; incluyendo lagunas de desechos y aplicación de estiércol al suelo (Lapworth et al., 2012).

1.2.1 Productos farmacéuticos

En los últimos 15 años, los productos farmacéuticos han recibido una creciente atención como contaminantes y químicos bio-activos potenciales en el medioambiente. Como se muestra en la Figura 1 se han incrementado estos contaminantes por la emisión en los lugares de producción. Envejecimiento de la población en conjunto con un aumento de la calidad de vida que conlleva a un mayor uso de medicamentos descargados en hogares y hospitales por medio de excreción de orina y heces después de ser metabolizados por los seres humanos. Animales con tratamiento veterinario y tratamiento de aguas en granjas piscícolas también son fuentes importantes de desechos de productos farmacéuticos y compuestos estrógenos. Los productos farmacéuticos veterinarios contaminan el suelo

directamente a través del estiércol, aguas superficiales y subterráneas por escorrentía provenientes de las zonas de producción pecuaria. Los productos farmacéuticos descargados en el ambiente representan un tóxico potencial para cualquier organismo de la red trófica. Además, estos contaminantes frecuentemente se encuentran en mezclas complejas cuya toxicidad es difícil de evaluar (Sirés & Brillas, 2012).

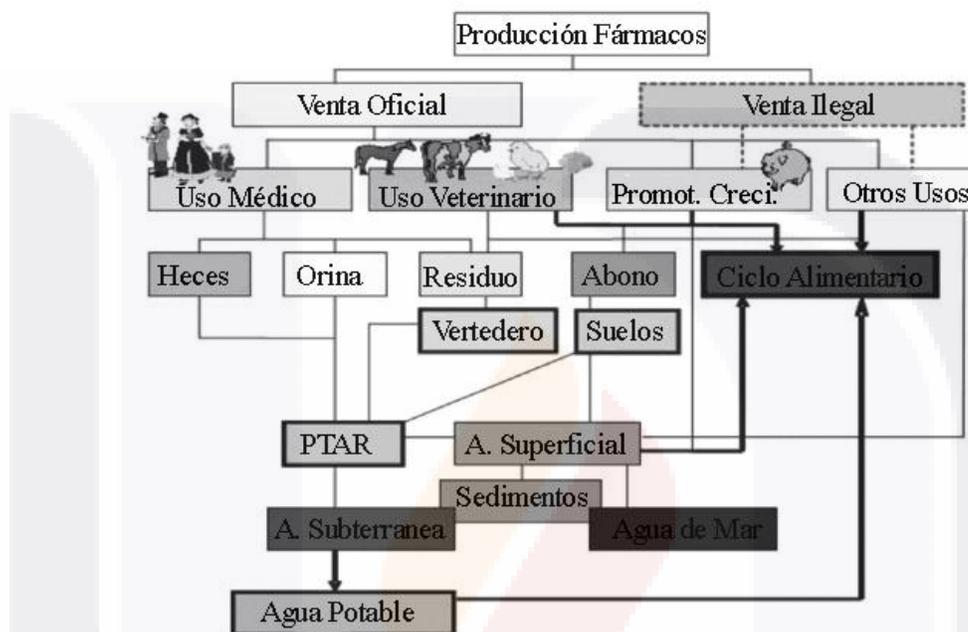


Figura 1. Vías de introducción y distribución de los fármacos en el medio ambiente (Kümmerer 2008).

La clasificación de los fármacos en el manejo medioambiental resulta un tema complicado, sus propiedades químicas y físicas como la solubilidad, volatilidad, adsorción, absorción, biodegradabilidad y polaridad varían en gran medida con evidentes repercusiones en el comportamiento de los fármacos según el tratamiento al que se sometan y su exposición a los factores ambientales (Figura 2).

Por lo general las plantas convencionales para el tratamientos de aguas residuales no están diseñadas para tratar productos farmacéuticos, ya que han sido diseñadas con el objetivo de remover carbono biodegradable, nitrógeno, fósforo y organismos microbiológicos; además los fármacos del grupo de los antibiótico si bien pueden crear resistencia los microorganismos al interaccionar a bajas concentraciones con éstos, a altas concentraciones pueden tener un efecto inhibitor, xenobiótico o tóxico que afecte de manera importante los tratamientos biológicos secundarios. Entre los sistemas más

modernos de remoción de fármacos se encuentran los materiales adsorbentes y métodos de oxidación por generación de radicales libres como los procesos de oxidación avanzada (POAs).

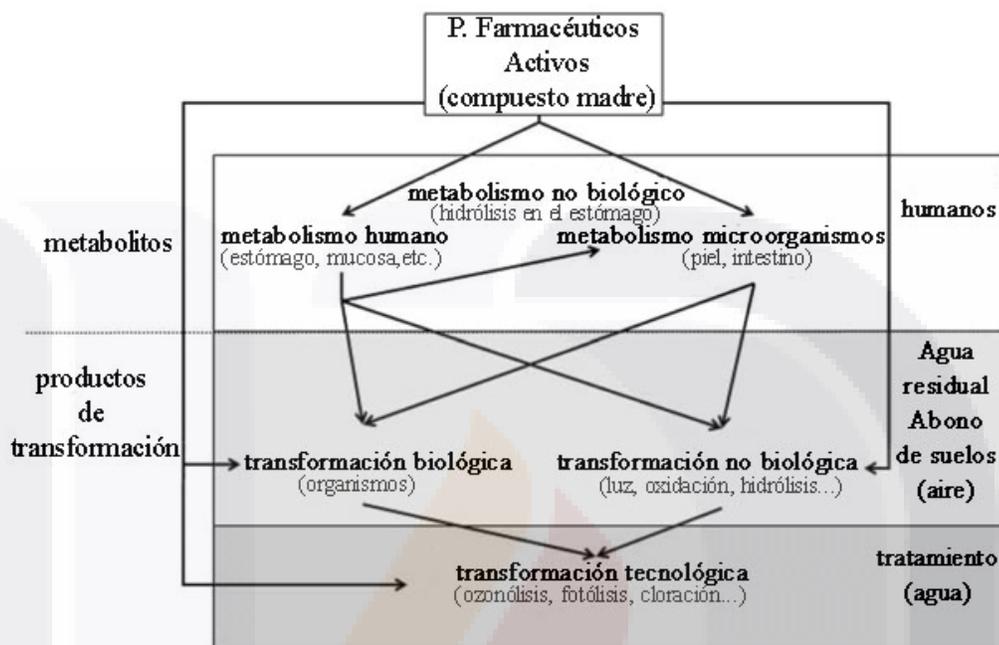


Figura 2. Fármacos en el medio ambiente. Formación de metabolitos y productos de transformación (Kümmerer, 2008).

1.2.1.1 Hormonas: Disruptores endócrinos

Los disruptores endócrinos son sustancias químicas naturales o sintéticas que interfieren con el balance normal de las funciones hormonales en animales, incluyendo humanos. Entre los efectos que puede causar este desbalance está la feminización de machos y masculinización de hembras, crecimiento de la glándula tiroidea, defectos de nacimiento, cambios de comportamiento, déficit del sistema inmune e incremento de la vulnerabilidad a enfermedades. Un disruptor químico puede afectar al sistema de un organismo por distintas vías resumiéndose en tres maneras específicas: mimetismo, bloqueo o destrucción de respuestas hormonales. Los efectos observados en especies de la vida silvestre aumenta la preocupación del efecto potencial en la salud humana. Se piensa que los compuestos disruptores endocrinos (por su acrónimo en inglés, EDCs) pueden ser responsables de algunos problemas de reproducción en mujeres y hombres, incremento de deficiencias de desarrollo y aprendizaje en niños.

Ha sido reportada su presencia en el medio ambiente los estrógenos naturales estrona (E1), 17β-estradiol (E2), estriol (E3) y el estrógeno sintético 17α-etinilestradiol (EE2) con rangos de concentración de ng/L en agua de consumo o subterránea, hasta µg/L en algunos ríos o efluentes de plantas de tratamiento (Khanal et al., 2006). Los estrógenos E1, E2 y E3 son introducidos a las aguas residuales por las heces fecales y orina de humanos y ganado que los producen de forma natural, el EE2 se incorpora en estas descargas al ser un ingrediente activo de las pastillas anticonceptivas o como tratamientos de deficiencia de estrógenos (dosis 15-50 µg por tableta).

El E2 es tomado como referencia para catalogar el nivel de actividad estrógena o equivalencia estrogénica (EEQ, por su acrónimo en inglés) de estos compuestos, es decir, su “EEQ/por kg de peso seco (wt)” es igual a 1, EE2 y E1 son metabolitos secundarios con una menor actividad estrógena, E3 (estrógeno más producido en la placenta durante el embarazo) es considerado como el metabolito final con el menor EEQ (Lei et al., 2014).

En la tabla 2 se resume algunas de las características fisicoquímicas y biológicas más importantes para predecir el destino y tratamiento adecuado de estos contaminantes.

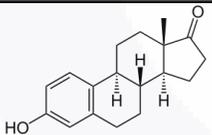
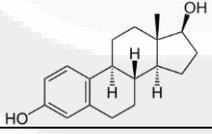
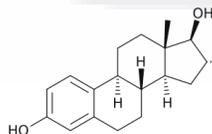
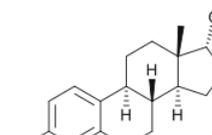
Hormona Estrógena	Acrónimos	Estructura Química	PM (g/mol)	S _w (mg/L)	Log K _{ow}	VP (kPa)	EEQ	pKa	Yes DE ₅₀
Estrona	E1		270.37	0.8 - 12.4	3.1-3.4	3x10 ⁻⁸	0.1-0.2	10.4	3.40 x10 ⁻⁴
17β-estradiol	E2		272.38	5.4 - 13.3	3.8-4.0	3x10 ⁻⁸	1	10.23	
Estriol	E3		272.38	3.2-13.3	3.4-4.0	9x10 ⁻¹³	0.02	10.05	
17α-etinilestradiol	EE2		272.38	3.2-13.3	3.4-4.0	3x10 ⁻⁸	1-2	10.46	3.04 x10 ⁻⁴

Tabla 2. Características fisicoquímicas de hormonas estrógenas (Fu et al., 2003; Khanal et al., 2006; Chen et al., 2007).

Los compuestos estrógenos tienen una presión de vapor y solubilidad baja lo que permite que se encuentre en matrices acuosas a bajas concentraciones, siendo probable su presencia en lodos residuales de PTAR. Los tratamiento biológicos para su remoción son largos (24 horas aproximadamente) e ineficientes; en el tratamiento de E2 algunas cepas bacterianas solo logran obtener como producto final E1 (Nghiem et al., 2004).

1.2.1.2 Diclofenaco

La sal de diclofenaco de sodio (Figura 3) es un ácido farmacéutico ($pK_a = 4.15$) de la familia de los antiinflamatorios no esteroides usado también como analgésico. Su solubilidad en agua es de 50 mg/L a una temperatura de 25°C y un pH neutro y disminución de solubilidad a un $pH < 4$ (Pérez-Estrada et al., 2005).

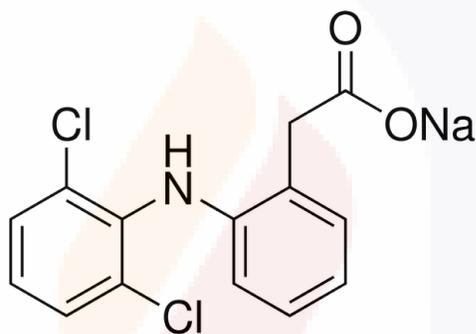


Figura 3. Sal de diclofenaco de sodio.

Ha sido encontrada como un tóxico persistente en desechos urbanos y es uno de los productos farmacéuticos más usados en la ciudad de Aguascalientes (Garza, 2010); cientos de toneladas de éste fármaco son vendidas anualmente en el mundo (Johnson et al., 2013). En influente y efluente de plantas de tratamiento de aguas residuales y aguas superficiales de Austria, Pakistán, Alemania y los Estados Unidos se ha encontrado en concentraciones de mg/L (Yu et al., 2013).

A lo largo de la cadena trófica se han encontrado efectos nocivos, por ejemplo, en estudios eco-toxicológicos se obtuvieron concentraciones de DCF en aguas residuales semejantes a la Concentración Mínima donde se Observan Efectos (por su acrónimo en inglés, LOEC) en peces; en el caso de la trucha arcoíris se han observado efectos en riñón, hígado y branquias, además de una LOEC con presencia de citopatologías a concentraciones de 1 mg/L (Mehinto et al. 2010); la exposición oral directa en buitres de

granjas de reproducción resultó en una fuerte correlación de la mortalidad de esta especie, como también se ha visto en el decremento de la población en estado salvaje (Kümmerer, 2008).

1.3 Análisis de aguas residuales en México

Entre los desafíos en la remediación de efluentes contaminados está asegurar la calidad e inocuidad del agua que se vierte a cuerpos de agua naturales y/o reúso para distintas actividades humanas. En México, la Comisión Nacional de Agua (CNA) es el ente encargado de darle seguimiento al marco legal que señalan las Normas Oficiales Mexicanas (NOM), siendo así, el estado de Aguascalientes está sujeto a estas Normas para mantener un estándar de calidad. La Secretaría de Salud y Asistencia (SSA) y la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) son las secretarías que contienen y realizan los estudios respectivos de las NOM referentes a la calidad de este vital líquido:

- Norma Oficial Mexicana NOM-230-SSA1-2002.
- Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994.
- Norma Oficial Mexicana NOM-179-SSA1-1998.
- Norma oficial mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996.
- Norma oficial mexicana NOM-002-SEMARNAT-1996.
- Norma oficial mexicana NOM-003-SEMARNAT-1997.

1.3.1 Retos en el análisis de contaminantes emergentes en agua

Uno de los inconvenientes de las NOM es la falta de regulación de los contaminantes emergentes, no obstante a nivel mundial es un tema reciente que es estudiado y debatido de manera incesante (Gottschall et al., 2013; Pedrouzo et al., 2010; Jiang et al., 2013; Miranda-García et al., 2010).

Entre los análisis que se proponen para los contaminantes emergentes se encuentran los bioensayos, éstos consisten en medir la respuesta de un organismo expuesto a un contaminante respecto a un control; han sido utilizados para establecer los niveles de toxicidad de contaminantes y de matrices acuosas complejas (ej. agua superficial, agua

subterránea, agua residual); los organismos incorporados como parte de los bioensayos se pueden agrupar en microorganismos, peces, invertebrados, plantas y algas (Farré & Barceló, 2003). La significancia real en términos de (eco)toxicidad es incierta, puede ser solo un indicador respecto a una sola especie y posiblemente distinta a otras especies de seres vivos y otras características importantes de toxicidad como lo puede ser su genotoxicidad, neurotoxicidad, etc. (Fatta-Kassinos et al., 2011), además el daño generado en el organismo puede provenir de distintas especies de contaminantes. Sin embargo son métodos que pueden complementar en buena medida al análisis de tipo instrumental.

Algunas de las tecnologías de análisis instrumental más avanzada utilizadas para contaminantes emergentes son la cromatografía de gases acoplado a espectrómetro de masas (GC-MS, por su acrónimo en inglés), GC con tándem de MS (GC-MSⁿ), cromatografía de líquidos acoplado a masas (LC-MS, por su acrónimo en inglés) o con tándem de MS (LC-MSⁿ) que dan la posibilidad de realizar análisis para una gran cantidad de compuestos con una alta sensibilidad, rapidez, precisión y simultaneidad en presencia de una matriz compleja además de lograr dilucidar las vías de degradación y formación de los productos intermedios de los tratamientos (Fatta et al., 2007). Aunque su elevado costo, complejidad y alta especificidad puede llegar a ser una limitante (Silva et al., 2013).

1.4 Tratamiento de aguas residuales

De manera general los tratamientos se dividen en:

- Primarios o Preliminares. Procesos casi en su totalidad físicos que tiene como objetivo disminuir la carga de partículas sólidas de gran tamaño.
- Secundarios o Biológicos. Tratamientos biológicos con lodos activos (microorganismos) que degradan, coagulan, y remueven los compuestos sólidos coloidales y la materia orgánica.
- Desinfección. Son los tratamientos dirigidos específicamente para erradicar cualquier patógeno, en donde normalmente se aplica cloro u ozono para asegurar la muerte de estos microorganismos.

- TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS
- Terciarios o Avanzados. Estos tratamientos se han desarrollado por el requerimiento de aguas residuales de mayor calidad. Se depuran constituyentes inorgánicos, suspendidos, coloidales y disueltos (iones inorgánicos, calcio, potasio, sulfatos, nitratos y fosfatos), y componentes orgánicos complejos (fármacos, plaguicidas, etc.)

1.4.1 Tratamiento terciarios o avanzados

Los tratamientos terciarios se pueden dividir en tres grandes grupos según la naturaleza de los constituyentes que remuevan:

- Remoción de coloides orgánicos e inorgánicos y sólidos suspendidos. Estos contaminantes son usualmente removidos por medio de filtros de profundidad, filtros de superficie o membranas de filtración con un tamaño de poro micrométrico.
- Remoción de constituyentes orgánicos disueltos. Estos tratamientos son específicos al tipo de contaminante, ejemplo: Osmosis inversa, adsorción con carbón activado, precipitación química, oxidación química, electrodiálisis, destilación y procesos de oxidación avanzada.
- Remoción de constituyentes inorgánicos disueltos. Los principales tratamientos son: Precipitación química, intercambio iónico, ultrafiltración, osmosis inversa, electrodiálisis y destilación.

1.4.1.1 Procesos de oxidación avanzada

Los procesos de oxidación avanzada (POAs) se aplican para oxidar constituyentes orgánicos complejos encontrados en aguas residuales que son difíciles de degradar biológicamente. Cuando la oxidación química es usada no es necesario oxidar completamente el componente o grupo de componentes. En muchos casos, una oxidación parcial es suficiente para hacer más susceptibles el contaminante a tratamientos biológicos subsecuentes o para reducir su toxicidad. El grado de degradación del producto puede ser (Rice, 1996):

- Primario. Cambio estructural del componente madre.
- Aceptable (desactivar). Cambio estructural del componente madre, reducción de toxicidad.
- Definitivo o total (mineralización). Conversión de carbono orgánico a CO₂ inorgánico.
- Inaceptable (fusión). Cambio estructural del componente madre, incremento de la toxicidad.

Los POAs son procesos químicos, foto-químicos, foto-catalíticos y electroquímicos que generan especies fuertemente oxidantes e inestables como el radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), el cual tiene un rol predominante en el proceso de degradación, tiene una vida media estimada de unos cuantos nanosegundos en el agua. El $\bullet\text{OH}$ es el segundo agente oxidante más potente después del ion fluoruro, con un estándar de reducción de $E^\circ(\bullet\text{OH}/\text{H}_2\text{O}) = 2.8$ V/EEH (Volts/ Estándar de Electrodo de Hidrógeno). Este radical es generado *in situ* en el medio de reacción y actúa mediante una oxidación no selectiva en contaminantes orgánicos y organometálicos degradándolos hasta CO₂, iones inorgánicos y agua. Hay tres posibles modos de ataque del $\bullet\text{OH}$: (i) deshidrogenación, (ii) hidroxilación, (iii) electro-transferencia o reacción redox.

1.5 Fotocatálisis heterogénea

Siendo un proceso heterogéneo por el uso de un catalizador sólido en una matriz en otro estado de la materia la fotocatalisis heterogénea se ha vuelto un foco de atención en años recientes, se utiliza en diversas áreas de investigación destacando en el área medioambiental y energías alternativas. Siguiendo en forma los avances en la ruptura de la molécula del agua reportados por Fujishima y Honda en 1972, las propiedades fotocatalíticas de algunos materiales han sido usados para convertir la energía solar en energía química para oxidar o reducir materiales y obtener productos utilizables como el hidrógeno e hidrocarburos o crear especies oxidantes para depuración de contaminantes y bacterias en superficies de muros, aire y agua (Nakata & Fujishima, 2012).

Aunque se han investigado diferentes materiales catalíticos (ejemplo, ZnO, ZrO₂, CdS, MoS₂, Fe₂O₃, WO₃) para la aplicación de la fotocatalisis heterogénea en agua y tratamiento de residuos acuosos, el TiO₂ ha sido el más utilizado por sus mejores cualidades: (i) foto-actividad, (ii) activación en luz visible y/o UV cercana, (iii) resistente a foto-corrosión, (iv) biológica y químicamente inerte, (v) no tóxico, (vi) abundante y económico (Nakata & Fujishima, 2012; Rizzo, 2011).

Las propiedades foto-catalíticas del TiO₂ se derivan de la formación de portadores de cargas foto-generadas (hueco y electrón) lo cual ocurre por la absorción de luz ultravioleta (UV) y/o visible con energía igual o mayor al espacio de banda prohibida (Figura 4). Los huecos foto-generados y el electrón en la banda de conducción pueden recombinarse o difundir a la superficie del TiO₂. Los huecos reaccionan con moléculas de agua adsorbidas formando radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$), con radicales superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) formando O_2 u oxidando directamente los contaminantes. Los electrones en la banda de conducción normalmente participan en el proceso de reducción, donde típicamente reaccionan con moléculas de oxígeno en el aire y/o agua para producir aniones radicales superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), con H_2O_2 añadido a la reacción o reduciendo contaminantes (Nakata & Fujishima, 2012). La oxidación del TiO₂ por la formación de un hueco y reducción de un electrón foto-generado deben estar balanceados de manera precisa para que el foto-catalizador por sí mismo no sufra algún cambio, esto es uno de los requerimientos básicos de la catálisis (Fujishima et al., 2008).

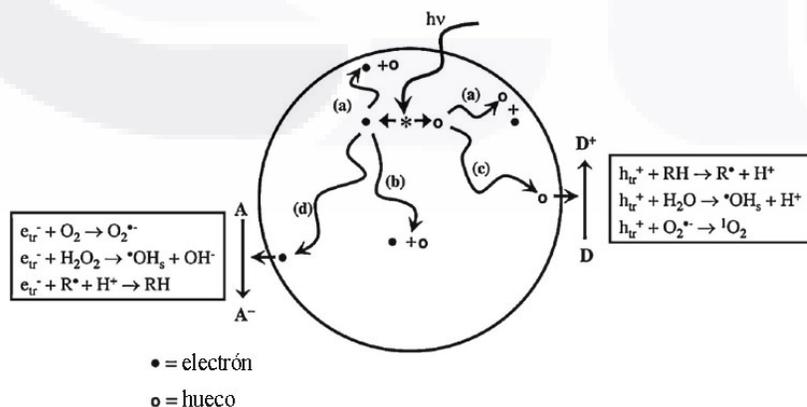


Figura 4. Proceso llevado a cabo en partículas de TiO₂ después de su excitación con UV (o $h\nu$, $\lambda < 310$ nm) (Nakata & Fujishima, 2012).

1.5.1 Dióxido de titanio nano-estructurado

1.5.1.1 Síntesis por método sol-gel

El método sol-gel es un proceso versátil para sintetizar materiales cerámicos. En un proceso típico sol-gel, una suspensión coloidal o un sol es formado por la hidrólisis y la reacción de polimerización de precursores los cuales son usualmente sales inorgánicas metálicas o compuestos orgánicos metálicos como los alcóxidos metálicos (Minami, 2013). La completa polimerización y pérdida total del solvente conlleva a la transición de un estado líquido (sol) a una fase sólida (gel). El gel se forma cuando el sol es fundido dentro de un molde, después este gel húmedo es convertido en un material cerámico denso al secarlo y aplicarle calor a altas temperatura (Guzmán et al., 2007).

Los nano-materiales de TiO_2 han sido sintetizados por el método sol-gel por la hidrólisis de un precursor de titanio. Este proceso normalmente es realizado por medio de un paso de hidrólisis catalizado en un medio ácido del alcóxido de titanio IV seguido de una condensación. El desarrollo de cadenas de Ti-O-Ti es favorecido por concentraciones bajas de agua, un proceso de hidrólisis lento y un exceso de alcóxido de titanio. El resultado de cadenas Ti-O-Ti son estructuras poliméricas tridimensionales con un empaquetamiento estrecho (Chen & Mao, 2007).

1.5.1.2 Nano-estructuras y dopaje

Los nano-materiales están dentro de un campo de las ciencias aplicadas donde se manipulan los materiales a niveles nano-métricos, es decir, su estructura principal y/o funcional se encuentra entre 1 y 100 nm. La construcción de TiO_2 nano-estructurado puede ser en geometrías tan diversas como nano-esferas, nano-varillas, nano-tubos, hojas y arquitecturas interconectadas utilizados para fotocatalisis, celdas solares, baterías de ion-litio, pantallas electro-crómicas, etc. La obtención de los distintos nano-materiales se lleva a cabo en condiciones muy específicas. Hay una gran cantidad de parámetros e ingeniería exigente de la nano-estructura de los semiconductores que controla el tamaño, forma, volumen de poro, estructura del poro, fase cristalina, crecimiento de las superficies, y dispersión de los nano-materiales de TiO_2 que puede dar como resultado un mejoramiento

del rendimiento fotocatalítico al promover la separación de las cargas y explotando sus planos cristalográficos más reactivos (Likodimos et al., 2013; Nakata & Fujishima, 2012).

El aumento de la eficiencia del TiO_2 va también acorde a la extensión de la foto-actividad en el espectro de luz visible. Entre las modificaciones que se han propuesto están: (i) el acoplamiento de semiconductores con menor ancho de banda, (ii) síntesis de TiO_2 deficiente de oxígeno, (iii) dopaje con átomos no metálicos y, (iv) dopaje con metales (Fujishima et al., 2008). Se ha encontrado que el Fe^{3+} es el mejor candidato para realizar dopajes metálicos por su tamaño similar al titanio (Ti^{4+} 0.068 nm; Fe^{3+} 0.064 nm) y a su energía de banda prohibida (~ 2.6 eV), éste catión se inserta en la estructura cristalina del TiO_2 en una sustitución sin crear malformaciones. El aumento de la foto-actividad del TiO_2 dopado aparentemente está en función de una compleja relación entre la concentración del dopante, tamaño de nano-partícula, nivel de energía del dopante, configuración electrónica “d” e intensidad de la luz (Bloh et al., 2012; Chen & Mao, 2007). El uso de un método sol-gel para el dopaje de TiO_2 a bajas temperaturas logra una síntesis en fase anatasa (estructura cristalina más foto-activa del TiO_2) y sustitución homogénea del hierro (Navío et al., 1999).

1.5.2 Inmovilización de TiO_2 nano-estructurado

El proceso de separación especializada y costos es inevitable considerando el tamaño nano del TiO_2 en un reactor fotocatalítico. La inmovilización en un soporte sólido de mayor tamaño puede reducir el costo y simplificar el proceso, sin embargo este soporte debe mantener una alta eficiencia catalítica del TiO_2 al promover características adecuadas de estructura cristalina, tamaño de partícula, área superficial y porosidad (Shavisi et al., 2013; Shan et al., 2010).

Algunas técnicas de recubrimiento de soportes son las siguientes:

- Recubrimiento por rotación e inmersión. Son utilizadas principalmente mediante el uso del método de síntesis sol-gel. La formación de películas depende de parámetros como la reactividad del sol, viscosidad, cantidad de alcóxido y concentración del metal precursor (Alzamani et al., 2013). Es uno de los métodos más utilizado y versátil para la preparación de películas delgadas de óxidos

metálicos; a bajas temperaturas ha sido usado para realizar películas de TiO_2 debido a su buena homogeneidad, fácil control de composición, costo moderado de equipos y buenas propiedades ópticas (Minami, 2013).

- Depósito electroforético. Teniendo al semiconductor en una suspensión coloidal estable, se coloca el material soporte como cátodo y un ánodo que cambie la carga del semiconductor, al tener una diferencia de carga el semiconductor es atraído a la superficie del soporte, obteniendo una adhesión efectiva después de un proceso de secado (Dor et al., 2009).
- Interacción electrostática. El dióxido de titanio suspendido en una fase acuosa es inmovilizado al interactuar de manera físico-química con una superficie seca cubierta con un copolímero pre-tratado con sílice. Para confirmar que la inmovilización se basa en una interacción electrostática se evalúa el potencial zeta de la superficie de las partículas del foto-catalizador y del substrato polimérico (Matsuzawa et al., 2008).
- Recubrimiento por spray (electrospinning). Recubrimiento del soporte con una suspensión de TiO_2 /metanol (1% w/v) usando una pistola atomizadora de laboratorio, el recubrimiento es secado con corriente de aire, se repite varias veces para obtener un recubrimiento uniforme y macroscópico en la superficie (Byrne et al., 1998; Liu et al., 2012)

Entre los soportes de gran tamaño que se han reportado para la inmovilización de TiO_2 se encuentran los siguientes:

- Perlita. Piedra volcánica con un tratamiento a altas temperaturas, altamente porosa, inerte, con baja densidad, abundante y económica. Alta área superficial BET y gran volumen de poro, composición es en mayor parte por SiO_2 . Para soportar el catalizador dos de las metodologías que se han usado son las siguientes: (i) adsorción de polvos de TiO_2 en una solución de etanol, (ii) inmersión de un sol-gel seguido del uso de spin coating para formar películas delgadas (Habibi & Zendehtdel, 2011; Shavisi et al., 2013).

- Vidrio. Las películas de catalizador foto-activos se han adherido por medio de inmersión, intercambio iónico y recubrimiento por rotación (Alzamani et al., 2013; Miranda-García et al., 2010; Chun Shen et al., 2012; Yu et al., 2003).
- Acero inoxidable. Gran resistencia mecánica y relativa resistencia a la corrosión por químicos. Entre los métodos utilizados para su recubrimiento con TiO_2 se encuentra el uso de inmersión en una microemulsión no iónica y depósitos electroforéticos (Fernández et al., 1995; Yu et al., 2003).
- Fibra de carbono activado. Material con microporos compuesto de carbón, buen adsorbente y estructura de poro uniforme. Altas velocidades en el proceso de adsorción y desorción (Pulido Melián et al., 2009).
- Celulosa. Es un material que puede soportar a las nano-partículas en su estructura de micro y nanoporos. Grupos hidroxilos regenerados en la película de celulosa, mejora la estabilidad, retiene la morfología característica de cada catalizador y controla el tamaño de partículas. Las excelentes propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas de la nano-partículas también se preservan en esta matriz polimérica (Zeng et al., 2010).

También se ha estudiado la inmovilización de TiO_2 en partículas finas de tamaño micro-métrico promoviendo el área superficial reactiva.

- Zeolita. Con una estructura porosa bien definida ofrece un ambiente especial para las partículas de TiO_2 , con una morfología inusual con foto-actividad alterada. El TiO_2 es encapsulado mediante un intercambio iónico o mediante pilares intermedios de arcilla, al tener un intercambio iónico con la zeolita el TiO_2 no mantiene una estructura cristalina de anatasa y/o rutilio pero sigue teniendo oxidación foto-activa, de esta manera las características del catalizador son influenciadas principalmente por las condiciones del método de recubrimiento utilizado (Xu & Langford, 1997).
- Cenizas de volcán. En la búsqueda de materiales más económicos, efectivos y naturales se ha llegado a trabajar con este material. Compuesto de partículas

irregulares entre 0.2 y 2 μ m. Al inmovilizar el TiO₂ en su superficie se ha llegado a tener la presencia de microesferas regulares en camas nano-estructuradas, rosas con una simetría radial y nano-cilindros (Esparza, M.E. Borges, et al., 2010).

- Pt-TiO₂/mpMMA. Son microesferas obtenidas de una polimerización con una suspensión modificada de magnetita y metil metacrilato (mpMMA) seguido de un recubrimiento de titanio y dopado de platino, con un tamaño de partícula de entre 5-11 μ m y concentración de magnetita entre 7.60 wt% y 16.7 wt%, saturación magnética de 4.39 emu/g (unidades de energía magnética; por sus siglas en inglés, emu) y una concentración de platino de 27.5-33.5x10⁻⁸ cm⁻² en la superficie de las micro-esferas (Chen et al., 2009).

Los soportes de tamaño micrométrico no suprimen por completo el problema de recuperación del catalizador, los materiales macroscópicos porosos son poco resistentes y se dificulta su reusó, mientras los materiales rígidos pueden ser nuevamente soportados pero con un decremento importante del área superficial del catalizador. En todos los casos el TiO₂ se va perdiendo durante largos periodos de operación lo que se traduce en una disminución del rendimiento fotocatalítico. Entre los avances más recientes e innovadores están el “soporte de TiO₂ en el mismo” con la formación de monolito macroscópicos conformados totalmente del catalizador (Nakata et al., 2013).

1.5.3 Caracterización de catalizadores soportados

Entre las técnicas más comunes de caracterización de catalizadores foto-activos soportados está la microscopía de barrido electrónico (por su acrónimo en inglés, SEM), microscopía de transmisión electrónica, difracción de rayos X y espectroscopia foto-electrónica de rayos X pueden dar información sobre la morfología superficial, estructura cristalina, cristalinidad, fase cristalina, arreglo, espacio entre átomos, composición elemental, formula empírica, estado químico y electrónico de elementos (Shan et al., 2010).

1.5.3.1 Microscopía de fuerza atómica

La microscopía de fuerza atómica (por su acrónimo en inglés, AFM) usa una punta o sonda muy fina con una altura máxima de 7 μm acoplada a una palanca flexible que es monitoreado su movimiento por un láser y un sensor de fotodiodos que registra los cambios de altura y mediante la expansión y contracción por impulsos eléctricos de un par de diamantes se logra mover la sonda a lo largo de la superficie del catalizador soportado. Registrándose el escaneo por medio de un software se obtiene un análisis topográfico del material, arrojando datos de la morfología de la estructura, principalmente de la rugosidad (Figura 5).



Figura 5. Dispositivo de microscopía de fuerza atómica.

1.5.3.2 Microscopía de barrido electrónico

La microscopía de barrido electrónico (por su acrónimo en inglés, SEM) se diferencia de los microscopios convencionales en que la energía que se utiliza para crear la imagen proviene de electrones y no luz, siendo detectado por lentes basados en electroimanes. Mide la cantidad e intensidad de electrones que devuelve la muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones mediante imágenes digitales. Acelerando a estos electrones y con cierto carácter ondulatorio se pueden lograr imágenes de muy alta resolución mostrando la morfología de la superficie y micro- y/o nano-estructura del analito. Se utiliza ampliamente en la caracterización de nano-partículas llegando a ser una de las técnicas más recurridas para el análisis de catalizadores soportados (Shan et al.,

2010) pudiendo analizar cualquier tipo de superficie siempre que el analito sea conductor, en caso de no serlo es necesario recubrirlo con algún material conductor como oro.

1.5.3.3 Voltamperometría cíclica

El estudio de voltamperometría cíclica (Figura 6) pertenece a las técnicas de caracterización electroquímicas de materiales. Estas técnicas tienen la posibilidad de dar información sobre rugosidad, tamaño de poro, grosor y porosidad de una película soportada sobre un material conductor (Manríquez & Godínez, 2007). Se conectan 3 electrodos en contacto con un electrolito de trabajo ($K_3[Fe(CN)_6]$), los electrodos son los siguientes: (i) electrodo de trabajo (material en estudio), (ii) electrodo de referencia (Hg/HgCl), (iii) electrodo auxiliar (grafito) para completar el circuito y realizar un escaneo por medio de impulsos eléctricos.



Figura 6. Potenciostato conectada a PC para análisis de datos con electrodos conectados (foto de lado izquierdo) y en la foto del lado derecho electrodos conectados a potenciostato en contacto con electrolito (solución amarilla): electrodo de trabajo (caimán negro), electrodo de referencia (caimán blanco), electrodo auxiliar (caimán rojo).

1.5.4 Parámetros de las reacciones fotocatalíticas

1.5.4.1 pH

El incremento o decremento del pH tiene un efecto directo sobre el contaminante orgánico afectando la velocidad y eficiencia de degradación (Chong et al., 2009; Toor et al., 2006). La especiación del TiO_2 en su superficie se modifica debido al comportamiento

anfótero de este semiconductor, cualquier variación en el pH de operación afecta al punto isoeléctrico de la carga superficial. El punto de carga cero (PZC, por su acrónimo en inglés) es un estado en donde la carga superficial del TiO_2 es cero o neutra (entre un pH de 4.5 a 7.0 dependiendo del catalizador), la interacción entre el foto-catalizador y contaminantes es mínima por la ausencia de fuerzas electrostáticas (Xu & Langford, 2000). De esta manera a diferente pH afectará la carga superficial del TiO_2 de la siguiente manera: (Rincon & Pulgarin, 2004)



1.5.4.2 Temperatura (energía cinética)

La energía cinética es inadecuada para activar la superficie del TiO_2 , un aumento de la temperatura ($>80^\circ\text{C}$) presenta un incremento en la reacción de recombinación de los portadores de las cargas y desfavorece la adsorción de compuestos orgánicos en la superficie del TiO_2 (Gaya & Abdullah, 2008). A una temperatura por debajo de 0°C causa el incremento de la energía de activación aparente, dificultando el paso del electrón a la banda de conducción. Debido a la activación por medio de fotones, el sistema fotocatalítico no requiere de un calentamiento, la energía de activación real es nula, mientras que la energía de activación aparente es a menudo muy baja (unos cuantos kJ/mol) en un rango de temperatura media (entre 20 y 80°C) (Malato et al., 2009).

1.5.4.3 Oxígeno disuelto

El oxígeno disuelto (OD) asegura la presencia de secuestradores de electrones excitados provenientes de la banda de conducción y así evitar su recombinación (Chong et al. 2009). El oxígeno no afecta a la adsorción y oxidación del contaminante en la superficie del catalizador, la reacción de reducción ocurre en un lugar diferente a donde la de oxidación ocurre (Malato et al., 2009). Otro rol del OD involucra la formación de especies reactivas de oxígeno (por su acrónimo en inglés, ROS) y la estabilización de radicales intermedios, mineralización y reacciones fotocatalíticas directas (Chong et al. 2010).

1.5.4.4 Concentración de contaminantes y iones

Concentraciones mayores a 1g/mL no son adecuadas para realizar procesos de fotocatalisis solar sin una previa dilución. Iones como Cl^- , Na^+ , PO_4^{-3} afectan la velocidad de foto-degradación al ser adsorbidos en la superficie del TiO_2 , su adsorción depende del pH, pueden interferir en la adsorción de los contaminantes de interés y la formación de los radicales libres (Robert & Malato, 2002).

1.5.4.5 Fuente de irradiación

La dependencia lineal de la velocidad de reacción fotocatalítica respecto al flujo de radiación (Φ) confirma el fenómeno de fotocatalisis. Sin embargo es común que esta dependencia lineal cambie en cierto punto a una dependencia de raíz cuadrada ($\Phi^{0.5}$) por la cantidad de huecos foto-generados disponibles durante la formación del par hueco/electrón al cambiar la intensidad de la luz (Malato et al., 2009). El producto final del contaminante desorbido y el rango de longitud de onda afectan a la dependencia de la velocidad de reacción respecto al flujo de la radiación (Chong et al., 2010).

1.5.4.6 Cantidad de catalizador

La cantidad de catalizador incorporado a la reacción es directamente proporcional a la velocidad de reacción fotocatalítica (Gaya & Abdullah, 2008). Se mantiene una dependencia hasta cierto punto donde la velocidad de reacción disminuye por la “pantalla de luz” generada por el catalizador y se vuelve independiente de la concentración (Chong et al., 2010). El monto de catalizador ideal depende de la geometría y condiciones de trabajo del foto-reactor (Bamba et al., 2007).

1.5.4.7 Flujo y agitación

El resultado obtenido en un foto-reactor entre la velocidad del flujo y la agitación es el tiempo de residencia. La eficiencia fotocatalítica es directamente proporcional al tiempo de residencia (Shin et al., 2009). El mantenimiento de una región uniforme de flujo en un reactor asegura que el tiempo de residencia es constante mientras el flujo turbulento remueve el catalizador depuesto en zonas muertas de reacción (Malato et al., 2003). En el caso de reactores tubulares el uso de diámetros menores a 20-25 mm imposibilita crear un

flujo turbulento, un diámetro de 50-60 mm resulta ser un diseño poco práctico por turbiedad que genera el catalizador (Chong et al., 2010).

1.5.5 Contaminantes modelo para evaluación fotocatalítica

1.5.5.1 Azul de metileno

El Azul de metileno (AM) es un colorante catiónico textil típico (Figura 7), no es un compuesto tóxico importante, provee una ruta simple y estandarizada para medir la actividad fotocatalítica en reacciones de fase líquida. La molécula de AM contiene una amplia variedad de uniones como la C-H, N-CH₃, C=N, C=S, C_{Ar}-N y anillos aromáticos donde se puede utilizar el espectrofotómetro infrarrojo (IR) para analizar las escisiones y espectrofotómetro UV/Vis para medir la absorbancia del colorante. La técnica IR es especialmente sensible en la determinación de escisiones y uniones moleculares (Esparza, M. E. Borges, et al., 2010; Daghrir et al., 2013), un contaminante semejante que se usa como modelo es el Naranja de Metilo.



Figura 7. Estructura química de azul de metileno.

1.5.5.2 Fenol

En el agua tiene una vida media de entre 2 y 72 horas, altamente tóxico y abundante en aguas residuales industriales, contaminante prioritario en aguas subterráneas, recalcitrante en tratamientos biológicos convencionales y ampliamente utilizado en la investigación de proceso de fotocatalisis. Los parámetros más importantes para la catálisis de este contaminante está el pH y la relación molar H₂O₂-fenol. Se llega a usar un método colorimétrico con espectrofotómetro UV/Vis para analizar (Jamali et al., 2013).

1.6 Reactores fotocatalíticos

El diseño de un reactor fotocatalítico va acompañado de un entendimiento vasto sobre la reacción de fotocatálisis: efecto de la fuente de irradiación, cantidad de catalizador, contaminante y sus respectivos modelajes, tasa o velocidad de la reacción y adsorción del contaminante por parte del catalizador. Dependiendo de la eficiencia del sistema los reactores fotocatalíticos pueden ser operados por un modo de pase simple continuo o por modo de lotes discontinuo; en el primero la oxidación completa de los contaminantes es alcanzada con un flujo de agua que va siendo ajustado por el flujo de densidad lumínica fija, el modelo de lotes requiere establecer un volumen de agua para ser tratado con un flujo de densidad lumínica variable (Alfano et al., 2000). El uso de un modelo por lotes es preferido en sistemas en los cuales se tiene mucha incertidumbre en la variabilidad de la fuente de irradiación (ej. luz solar).

Los dos componentes y/o variable que tiene mayor valor jerárquico en el diseño de un reactor foto-catalítico son la fuente de irradiación y el catalizador foto-activo. La manera en que se obtenga la fuente de irradiación (iluminación artificial o solar) o se presenten el catalizador (inmovilizado o en suspensión) serán factores importantes para la decisión de la configuración que se pretenda diseñar y optimizar. Se debe señalar que la irradiación artificial puede ser generada desde paneles solares y algunos reactores pueden ser usados con TiO_2 suspendido o inmovilizado (De Lasa et al., 2005).

1.6.1 Reactores con fuente de irradiación artificial

En el caso de los reactores fotocatalíticos con una fuente de irradiación artificial (Figura 8) la luz puede venir de cualquier zona o posición con respecto al reactor: (i) fuente inmersa en la solución o en la parte interna del reactor (Dai et al., 2012; Shin et al., 2009; Jamali et al., 2013); (ii) distribuida o dispersa alrededor del reactor (Ghosh et al., 2008); o (iii) radiación externa o fuera del reactor (Abramovic et al., 2013; Natarajan et al., 2011a; Esparza, M. E. Borges, et al. 2010).

1.6.2 Reactores solares fotocatalíticos

Las constantes cinéticas del proceso de fotocatalisis solar puede ser obtenida midiendo la concentración del substrato en función de tres variables: tiempo, radiación que incide en el reactor y el flujo fotónico absorbido por el catalizador. La complejidad en la obtención de estas variables incide principalmente en cuestión del efecto que tiene los cambios climáticos en la incidencia de la luz en el reactor. Los reactores solares pueden ser divididos en reactores de concentración (Figura 9; b) o no concentrados (Figura 9; a) dependiendo de la irradiación recibida.

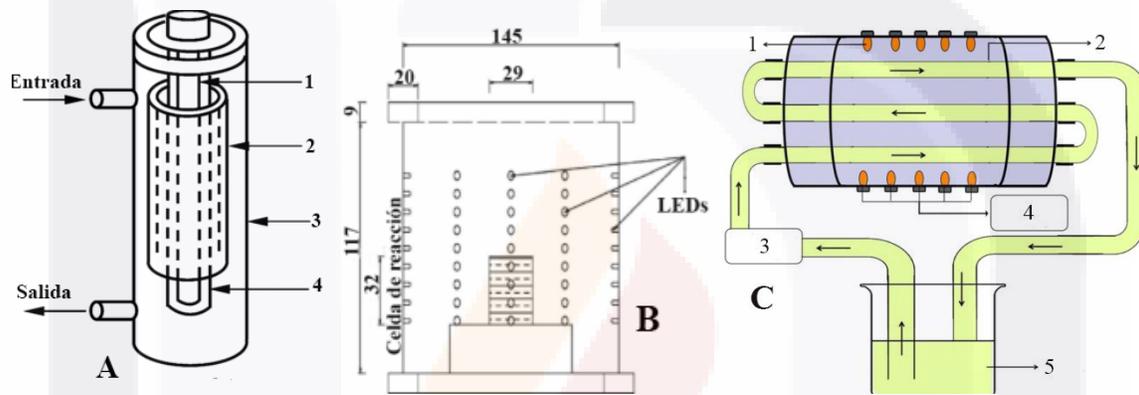


Figura 8. Diagrama esquemático de reactores fotocatalítico con fuente de irradiación artificial. Foto-reactor con radiación interna (A): (1) lámpara de luz ultravioleta (6 W); (2) tubo de vidrio con membrana fotocatalítica; (3) envase cilíndrico de plástico (altura: 20 cm, diámetro: 5 cm); (4) vaso de cuarzo (Yan et al. 2005). Foto-reactor con radiación distribuida (B) (medidas en mm) (Ghosh et al. 2008). Foto-reactor con luz externa (C): (1) lámpara de luz ultravioleta; (2) tubo de cuarzo recubierto con TiO₂; (3) bomba peristáltica; (4) fuente de poder (Natarajan et al. 2011b).

Para la misma área de colecta los reactores de concentración requieren menores volúmenes que los de no concentración, pero mecanismos más complejos. Estos reactores pueden beneficiarse de irradiación directa y difusa; pueden continuar operando en zonas nubladas solo con luz solar difusa o en condiciones de cielo despejado aprovechar los componentes de la luz difusa (cerca del 50% del total de la luz UV disponible) (De Lasa et al., 2005). Los reactores no concentrados tienden a ser más eficientes que las unidades concentradas parabólicas (De Lasa et al., 2005).

Los colectores parabólicos compuestos (CPCs) (Figura 9; c) son colectores estáticos con una superficie reflejante. Este tipo de reactores fueron inventados en los años 60s para mejorar los concentradores solares con dispositivos estáticos. Pueden concentrar toda la irradiación recibida en el punto de recepción siempre que llegue dentro del colector en un

“ángulo de aceptación”. Estos colectores hacen iluminar todo el perímetro del receptor, contrario a la iluminación de superficies planas convencionales. Estos dispositivos mantienen las ventajas de un colector parabólico y un sistema estático de los no concentrados (Malato et al., 2009). El uso de CPCs es uno de los sistemas de fotocatalisis heterogénea con luz visible que ha dado mejores resultados en el tratamiento de microcontaminantes presentes en efluentes hospitalarios (Miranda-García et al., 2010).

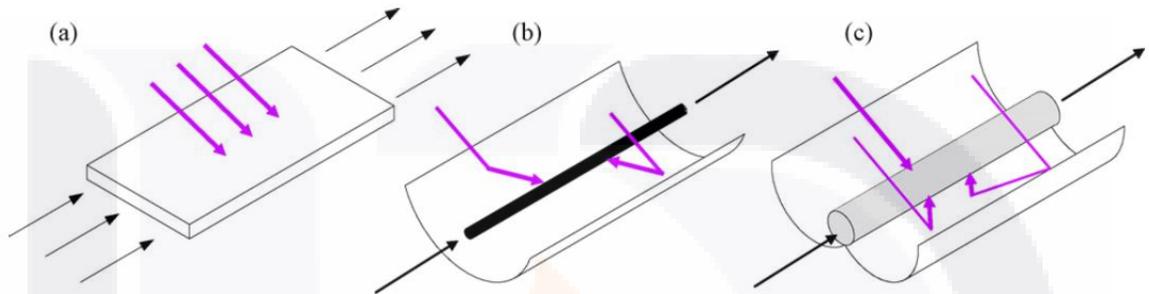


Figura 9. Diseño conceptual de reactores fotocatalíticos solares: (a) no concentrado; (b) concentrado parabólico; (c) colector parabólico compuesto (Malato et al. 2009).

CAPITULO 2: ANTECEDENTES

Estudios previos de nuestro grupo de investigación señalan que el grupo de medicamentos más consumidos entre la población de la ciudad de Aguascalientes son los antibióticos y analgésicos (según datos recabados por parte de instituciones públicas del sector salud: IMSS, ISSSTE, ISEA, etc.), las hormonas estrógenas están por debajo del consumo de estos dos grupos de medicamentos (Garza, 2010), sin embargo los compuestos estrógenos pueden llegar a causar disrupción endócrina en la fauna acuática a concentraciones por debajo de 10 ng/L (Fatta-Kassinos et al., 2011), la probabilidad de encontrar fármacos y hormonas en los efluentes es alta y un riesgo inminente de contaminación de los mantos acuíferos, siendo la fuente más importante de agua de consumo humano en esta ciudad.

En el laboratorio de química organometálica y materiales (LQOM) de la Universidad Autónoma de Aguascalientes (UAA) se implementó una técnica para la extracción de hormonas en solución acuosa. Dicha técnica se basa primero en una extracción en fase sólida (SPME) seguida de una caracterización mediante CG-MS. Mediante el empleo de esta técnica se lograron detectar estrona y estradiol en concentraciones de ng/L con desviaciones estándar 18.3 ng/L y 27.7 ng/L respectivamente, no obstante no es suficiente sensibilidad para el análisis de este tipo de contaminantes emergentes (Garza, 2010). El análisis de agua que se logró realizar en distintas ubicaciones de la ciudad de Aguascalientes se obtuvieron los siguientes resultados: (i) Planta de tratamiento del Hospital General Tercer milenio, cuyos desechos incluyen las aguas residuales del hospital de la mujer con concentración de estrona de 14.54 ng/L y 2.3 ng/L de estradiol, en el efluente se encontró 13.20 ng/L de estrona, estradiol no se detectó; (ii) en el pozo # 92 de agua potable no se detectaron; (iii) en el influente de la planta de tratamiento municipal sólo fue encontrada estrona en una concentración de 12 ng/L, en el efluente no se detectó ninguna de las dos hormonas (Garza, 2010). Hay posibilidad de que estos contaminantes se transformaran durante su tratamiento.

Durante un monitoreo en Italia, Francia, Grecia y Suecia fueron encontrados en el efluente de plantas de tratamiento fármacos como: carbamazepina, clofibrate, phenazone y aminopyrine, ácido clofibrico, DCF, fenofibrato, fenoprofen, flurbiprofen, gemfibrozil,

ibuprofeno, ketoprofeno y naproxeno, todos pertenecientes a distintas clases de productos farmacéuticos terapéuticos (Oller et al., 2011). La concentración de productos farmacéuticos en aguas residuales de hospital son mayores que en las municipales, aunque en países subdesarrollados la dilución de las aguas residuales de hospitales en las municipales es frecuente (Kümmerer, 2008).

Los tratamientos terciarios son una solución para la remoción de contaminantes como productos farmacéuticos y compuestos estrógenos, entre los procesos menos estudiados para el tratamiento de estos contaminantes están los procesos electroquímicos de oxidación avanzada como oxidación anódica, electro-Fenton, y fotoelectroFenton (Klavarioti et al., 2009; Brillas et al., 2009). Son procesos amigables con el medio ambiente al ser métodos basados en fotoquímica y/o electroquímica (Sirés & Brillas, 2012) aunque la mayoría dependen de una fuente de energía que en muchos de los casos no es renovable y en dado caso que se utilicen celdas solares u otro tipo de energía alternativa, el costo de las instalaciones puede llegar a ser elevado.

La fotocatalisis heterogénea es un tratamiento del que se tienen grandes expectativas por su aprovechamiento directo de la energía solar. Catalizadores como el TiO_2 en su fase cristalina de anatasa presenta una foto-actividad en el espectro de luz ultravioleta cercano y una pequeña cantidad de luz visible (3-4%). Favorablemente la luz solar es una fuente de energía vasta y práctica en algunas regiones del mundo (Daghrir et al., 2013; Malato et al., 2003). Para aumentar la eficiencia se ha trabajado en el dopaje con distintos metales de transición para ampliar el espectro de activación al rango de la luz visible. Los nano-polvos de TiO_2 dopados con hierro han demostrado una alta actividad fotocatalítica en el rango de luz visible al incorporar o dopar su estructura cristalina con cantidades bajas de Hierro (Chen & Mao, 2007).

Actualmente en el LQOM se ha sintetizado $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ al 0.5% por un método sol-gel, obteniéndose este material en forma de polvo fino (que se ha demostrado, es nono-estructurado) (Medina-Ramírez et al. 2014). Al utilizarlo en el tratamiento de fotocatalisis heterogénea éste se queda en suspensión sin precipitar por completo aun después de 24 horas. A nivel de laboratorio se centrifuga a 4500 rpm para recuperarlo, siendo inconveniente escalar éste procedimiento a nivel industrial se ha propuesto la

inmovilización del material, lo que facilitaría el reúso del mismo. Dentro de nuestro grupo de investigación, existen estudios previos encaminados a la fabricación de materiales soportados de TiO₂; en dichos estudios se ha evaluado la factibilidad en el uso de diversos soportes tales como: (i) fibra de carbón activado no soportó las altas temperaturas de calcinación, (ii) Alginato de calcio fue oxidado por las nano-partículas, (iii) fibra de vidrio no logró mantener adherido el catalizador nano-estructurado (Yáñez, 2012). La necesidad de encontrar un método de inmovilización efectivo es de vital importancia.

Por otra parte, el tratamiento de contaminantes emergentes como hormonas estrógenas se ha realizado intensamente desde hace una década con el fin de encontrar un proceso efectivo, la tabla 3 muestra distintos procesos fotocatalíticos. Como modo de análisis de la situación actual de estas nuevas tecnologías se realizó un recopilado de las variables involucradas en cada investigación:

Compuesto Estrógeno	POA	Método de análisis	Comentarios y variables (Tiempo, % de degradación, Temperatura, Irradiación, Concentración)	Referencias
E2, EE2	TiO ₂ -N y TiO ₂ Nano-tubos de carbono	HPLC; degradación ≥ 97% en 120 min.	Reactor: Catalizador en suspensión por lotes; Fuente de radiación: Lámpara UV de 150W de mercurio de alta presión (emisión de luz entre 300-400 nm en un máximo de 360nm) y Lámpara de halógeno de 150W ; Solución stock: preparada en metanol (3g/L), refrigerada a -20°C y poco antes de los experimentos se trabajó con una concentración de 0.3 mg/L conteniendo 0.01% de metanol; Condiciones de foto-catálisis: Volumen 250 mL, Concentración del catalizador 0.5 g/L, Velocidad de agitación magnética 600 rpm y velocidad de flujo de aire 330 mL/min.	(Kralchevska et al., 2013).
E2, EE2	UV/H ₂ O ₂	<i>In vitro</i> YES, <i>In vivo</i> VTG, COT.	Reactor: Aparato de haz UV colimado con cuatro lámparas de baja presión de Hg de 15 W con una irradiación monocromática en 253.7 nm; Solución stock: 1 mM hecho con etanol al 95% y las soluciones fueron hechas con agua milli-Q DI y agua de río, se hicieron muestras con distintos disruptores endócrinos; Condiciones de	(Chen et al., 2007)

			degradación: Se utilizaron 10 mg/L de H ₂ O ₂ para disminuir la actividad del estrógeno; Análisis Toxicológicos: Se hicieron bioensayos para analizar de manera directa la disrupción endocrina de la mezcla de contaminantes que se usaron. Se obtuvo que el 70% de los •OH generados fueron consumidos por materia orgánica presente en el agua de río.	
E2	α -FeOOHR (Foto-Fenton)	GC/MS, LC/MS/MS y YES.	Reactor: Envase cilíndrico Pyrex equipado con un agitador magnético, irradiado con 2 lámparas de luz negra de 15W con una intensidad de 0.3 mW/cm ² y longitud de onda de 365 nm a una distancia de 5 cm del reactor; Solución stock: 0.1 mM de E2 disuelto en metanol y conservado a 4°C, el agua utilizada fue purificada con un sistema milli-Q; Condiciones de degradación: Volumen 1L, pH sin ajustar, Coadyuvante 9.7 mM de H ₂ O ₂ , Cantidad de catalizador R-FeOOHR 5 g/L, 0.5 g Fe/L, Agitación 200 rpm, Temperatura 20°C.	(Zhao et al., 2008)
E1, E2, EE2	TiO ₂ , UV fotólisis	GC/MS acoplado a MS secuestrador de iones y un auto-muestras.	Reacción: Agitación con magneto, irradiación por medio de luz artificial UV (15W) y luz solar. Muestras: se trabajaron con muestras obtenidas de 4 puntos distintos en el tratamiento de aguas residuales, así como con muestras concentradas por medio de extracción en fase sólida y diluida cada compuesto en metanol; Condiciones de degradación: TiO ₂ en una concentración de 1 g/L, concentración contaminante 500 ng/L y 0.5 a 100 ng/L en la muestras irradiadas con luz solar.	(Zhang & Zhou, 2008)
E2, EE2	UV fotólisis, UV/H ₂ O ₂	YES, HPLC.	Reactor: dispositivo de pequeña escala de haz UV colimado irradiado con lámparas de media presión de 1 kW y otro reactor irradiado con cuatro lámparas de baja presión de 15W; Muestras: se analizaron muestras procedentes de casas comerciales y muestras reales del influente de una planta tratadora; Condiciones de degradación: concentración inicial de contaminante 5 μ M, cantidad de H ₂ O ₂ 5 y 10 mg/L, usando los dos	(Rosenfeldt et al., 2007)

distintos formatos de irradiación trabajando a distintos tiempos de exposición UV.				
E1, E2	Malla de PTFE con TiO ₂	HPLC, RIA.	Reactor: Las mallas fueron acomodadas de manera horizontal con varillas de acrílico en un vaso de precipitado de vidrio de 0.5 L, iluminado con cuatro y ocho lámparas fluorescentes negras y una intensidad de 1.2 mW/cm ² medida con un radiómetro UV, con agitación por medio de un motor con aspas; Muestras: soluciones acuosas preparadas con agua destilada; Condiciones de degradación: 250 µg/L de contaminante, agitación de 5-60 rpm, relación área superficial de la malla por volumen tratado, en un tiempo de degradación de 48 min. con un máximo de degradación de 98%, temperatura 10, 20 y 30 °C.	(Nakashima et al., 2003)
E2	Fe (III)-Complejo EDDS	HPLC acoplado con detector de absorbancia y fluorescencia.	Reactor: Para medir la producción de radicales •OH se utilizó una celda de cuarzo de 1 cm de longitud, irradiado con un monocromador con una lámpara de xenón de 1600W y para la degradación de E2 un reactor realizado en un contenedor de acero inoxidable con 4 lámparas con λ entre 300-500 nm con un máximo de irradiación de 365 nm, la reacción se llevó a cabo en un tubo con chaqueta de agua de 2.8 cm de diámetro; Muestra: solución acuosa realizada agua ultra-purificada con un sistema (resistividad de 18.2 MΩcm); Condiciones de degradación: longitudes de onda de 365, 313 y 296 nm medido con un actinómetro de ferrioxalato, se realizó con solución libre de oxígeno, se midió la producción de radicales •OH, se analizaron distintas cantidades de catalizador, distintos pH, tiempos de degradación de 500 minutos y degradación entre el 70 y 90%.	(J. Li et al., 2010)

Tabla 3. Tratamiento de compuestos estrógenos empleando procesos de oxidación avanzada.

Los procesos de oxidación avanzada, así como los métodos de análisis para compuestos estrógenos son temas relativamente recientes. Las investigaciones son bastas pero poco consistentes por su alta variabilidad, para lograr resultados con soluciones

concluyentes en el tratamiento de aguas residuales, los puntos de necesidad en donde convergen distintos autores son los siguientes: (i) aplicación sistematizada de POAs en el efluente contaminado en cuestión, (ii) comprensión del comportamiento de moléculas aisladas y matrices complejas de contaminantes estrógenos durante su tratamiento y en ambientes naturales, (iii) uso de métodos analíticos complementarios (bioensayos y estudios fisicoquímicos) para satisfacer al máximo el reconocimiento, cuantificación, reactividad, toxicidad y destino final de estos contaminantes. En la tabla 4 se observan las variables que deberían proveer todas las investigaciones relacionadas con el uso de POAs y su debido uso sistematizado.

FOTO-REACTOR
Forma, materiales, tipo, geometría, sistema de enfriamiento, transparencia a radiación de reacción, distancia del contenedor a la lámpara.
LUZ
Tipo de lámpara (Xe, Hg, Ra) baja/media/alta presión, poder, espectro de longitud de onda, flujo fotónico, intensidad, irradiación, espectro de irradiación, luz natural: características, duración de luz por día, dosis de luz, promedio de flujo, uso de filtros ópticos.
MATRIZ
Agua ultrapura, agua desionizada, agua destilada, agua superficial (río, lago, laguna), efluente residual, agua superficial sintética, efluente residual sintético, pH, temperatura, presencia o ausencia de sensibilizadores inorgánico/húmicos o radicales libres.
COMPUESTOS
Concentración inicial, fracción cuántica de compuesto(s).
OTROS
Método actinométrico Información acerca de si la hidrólisis -termólisis- generación de bandas. Información de la cantidad de réplicas llevadas a cabo/ elaboración de datos estadísticos.

Tabla 4. Parámetros previstos/no previstos durante los estudios experimentales que dificulta la comparación de distintos tratamientos fotocatalíticos (Fatta-Kassinos et al., 2011).

Los componentes y características de distintos procesos fotocatalíticos han sido ampliamente estudiados, sin embargo el tratamiento de efluentes hospitalarios representan una mezcla de metabolitos de origen farmacéutico, microbiológico y metabólico interaccionando con un sinnúmero de posibles resultados.

En este trabajo se busca implementar el uso del foto-catalizador inmovilizado $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ para el tratamiento de muestras de contaminantes orgánicos elaboradas en laboratorio como primera etapa de evaluación, después su desempeño al incorporarlo a un foto-reactor propuesto en este mismo proyecto y finalizar con una segunda etapa en el tratamiento de un efluente real analizando su eficiencia en la degradación de componentes orgánicos. Este proyecto va enfocado a continuar el desarrollo de un proceso fotocatalítico más eficiente.

El tratamiento de efluentes hospitalarios lleva consigo un complicado estudio de los productos de transformación resultantes, nivel de degradación y toxicidad (especies bio-activas) es un tema que se necesita continuar su estudio para lograr obtener análisis que puedan arrojar resultados confiables.



CAPITULO 3: JUSTIFICACIÓN

El tratamiento de aguas residuales es una solución a los problemas de descargas de efluentes contaminados en el medio ambiente y una alternativa para el problema de abastecimiento por medio del reúso de este recurso vital en zonas con déficit. El reciente descubrimiento de compuestos orgánicos recalcitrantes en cuerpos de agua superficial y subterránea hace dudar de la efectividad de las plantas de tratamiento convencionales al no eliminar en su totalidad compuestos con importancia toxicológica y/o sus metabolitos. La alta concentración de hormonas estrógenas y productos farmacéuticos con carácter recalcitrante encontrados frecuentemente en efluentes hospitalarios son un peligro latente que al estar en contacto de manera crónica con seres vivos producen una gran cantidad de problemas de salud como disrupción endócrina, cáncer, infertilidad, malformaciones, etc., siendo un tema importante a nivel eco-toxicológico y de salubridad

El interés de diseñar procesos que aseguren la inocuidad del agua, que no afecte la eficiencia, costo del tratamiento y garantice una cantidad mínima o nula de residuos ha llevado a la investigación de distintos tratamientos terciarios como ultrafiltración, osmosis inversa y filtros de carbono activado que logran un grado de pureza tal que puede utilizarse para consumo humano. El costo energético y de instalación son muy altos, además el problema de contaminación sigue latente en la matriz sólida teniendo que ser dispuesta debidamente para evitar problemas de contaminación posteriores. Un grupo de tecnologías que ha demostrado ser efectiva en la degradación de contaminantes recalcitrantes son los procesos de oxidación avanzada (POAs) que tienen en común la generación de moléculas con un poder altamente oxidante como el radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$). El objetivo principal de estos es la mineralización del contaminante obteniendo así una cantidad mínima de residuos y/o metabolitos secundarios

Entre los POAs se encuentra la fotocatalisis heterogénea, donde un material semiconductor como el TiO_2 se activa con energía electromagnética generando un par hueco/electrón debido a la incidencia de luz en el espectro de ultravioleta cercano y visible con energía igual o mayor al espacio de banda prohibida del semiconductor con lo cual permite que un electrón pase de la banda de valencia a la banda de conducción. La migración a la superficie de las especies foto-generadas en contacto directo con el agua o el

contaminante realiza por parte del h^+ secuestro de electrones de agua creando radicales hidroxilo u oxidación directa del contaminante mientras el electrón excitado reacciona principalmente con moléculas de oxígeno creando especies reactivas que subsecuentemente pueden trabajar como coadyuvantes para la formación de más radicales libres. Este es el principio para la degradación oxidante de contaminantes por parte del TiO_2 como catalizador.

Para el aumento de la eficiencia y velocidad del TiO_2 se sintetiza en una escala nanométrica, aumentando el área superficial del material y posibilitando el dopaje o incrustación de metales como el Hierro (TiO_2-Fe^{3+}) en su estructura cristalina. El dopaje conlleva a una disminución del espacio de banda prohibida y absorción en una región de longitud de onda más cercana a la luz visible, siendo más foto-activo en el espectro que emite la luz solar.

En la síntesis convencional del TiO_2-Fe^{3+} se obtienen nano-polvos, el tratamiento de agua a nivel de laboratorio usa la fuerza centrífuga como proceso de recuperación de este catalizador que se encuentra en la solución como partículas suspendidas. El interés de escalar esta tecnología a un nivel industrial ha llevado a la búsqueda de un método para inmovilizar el TiO_2-Fe^{3+} en algún material sólido para evitar pérdidas, posibilitar su reúso y evitar su introducción a los ecosistemas aunque sea considerado un material inocuo.

Esta tecnología sustenta la iniciativa de la química verde, procesos y productos químicos con impacto mínimo o nulo al ambiente y a la salud humana. Teniendo entre los reactivos de síntesis del catalizador materiales como goma arábiga, ácido acético y agua (todos con un posible uso a nivel alimentario) resulta ser una propuesta altamente rentable, sencilla en su introducción en plantas tratadoras y eficientes en la disminución toxicológica de fármacos, hormonas y otros compuestos orgánicos persistentes disueltos que están relacionados con daños severos al ecosistema y de manera directa o indirecta al ser humano.

CAPITULO 4: OBJETIVOS

4.1 Objetivo general

Tratamiento de efluentes hospitalarios mediante fotocatalisis heterogénea y luz visible.

4.2 Objetivos específicos

- Fabricar catalizador $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ soportado.
- Caracterizar catalizador soportado empleando microscopía de barrido electrónico (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM).
- Diseño y Fabricación de prototipo de reactor foto-catalítico incorporando catalizador $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ soportado.
- Degradación foto-catalítica de estrona, estradiol y DCF.
- Evaluar la eficiencia foto-catalítica (COT, GC-MS, ELISA, DQO) del reactor en degradación de estrona, estradiol y DCF en muestras de laboratorio.
- Evaluar la eficiencia foto-catalítica (COT, GC-MS, ELISA, DQO) del reactor en degradación muestras reales hospitalarias.

4.3 Pregunta central

¿Un reactor foto-catalítico degrada compuestos orgánicos de estructura compleja?

4.4 Hipótesis

El Reactor Foto-catalítico basado en nano-catalizadores de $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ degrada compuestos orgánicos de estructura compleja.

CAPITULO 5: METODOLOGÍA

5.1 Síntesis de nano-polvos de $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ 0.5% por el método sol-gel

1. Colocar 20 mL de ac. acético glacial (J.T. Baker, pureza 99.98%) en un matraz y agregar 0.071 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, pureza 98+% A.C.S. reagent) y agitar hasta completar disolución.
2. Agregar lentamente 10 mL de isopropóxido de titanio (IV) (Sigma-Aldrich, pureza 97%)
3. En otro matraz, agregar 0.9 g de goma arábica (Química Meyer) en 30 mL de agua desionizada, calentar hasta 60°C y agitar durante 30 minutos. Enfriar a temperatura ambiente.
4. Agregar gota a gota la solución de goma arábica al matraz con $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ y mantener en agitación hasta completar homogenización del coloide.
5. Mantener agitación en parrilla a una temperatura de 50°C por una noche.
6. Aumentar la temperatura a 250°C durante 7 horas removiendo ocasionalmente el gel para lograr un secado uniforme.
7. Sinterizar en mufla (Felisa) a 350°C durante 3 horas.
8. Pulverizar con pistilo y mortero.
9. Hacer lavados de polvos con una solución 2:1 de agua desionizada:etanol y añadir junto con los nano-polvos en un tubo de ensaye, agitar y centrifugar a 4500 rpm por 10 minutos.
10. Repetir 3 veces y secar en parrilla a 120°C .

5.2 Inmovilización de $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ 0.5% en distintos soportes

5.2.1 Síntesis de coloide

5.2.1.1 Método sol-gel

Se lleva a cabo la síntesis de nano-polvos de $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ hasta el paso 4 dejando solo una hora de agitación y refrigerar para evitar que gelifique.

5.2.1.2 Método Ohno et al. (Ohno et al. 2008)

1. Colocar 1.0 g de TiO_2 Degussa P25 (P25) en un vaso de precipitado con 20 mL de agua desionizada.
2. Agregar 0.0252 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ al vaso y agitar vigorosamente por 2 horas.

5.2.2 Lavado de soportes

5.2.2.1 Láminas de vidrio, esferas de vidrio y fibra de carbono

1. Colocar las láminas de vidrio (Pearl-Microscope Slides, 25.4x76.2mm; 1.00-1.2mm Thick), esferas de vidrio (sin marca) o fibra de carbono (ElectroChem) de 60 x 60 mm en caja Coplin.
2. Agregar acetona (Karal, pureza 99.5%) hasta cubrir el soporte.
3. Llenar el cubo del sonicador (Branson 2510) con agua destilada hasta el nivel señalado y sonicar durante 10 min.
4. Sacar de la caja Coplin, enjuagar con agua destilada y alcohol limpio.
5. Secar a temperatura ambiente.
6. Repetir hasta que el soporte esté totalmente limpio.

5.2.2.2 Piedra volcánica y perlita

1. Colocar piedra volcánica (sin marca) o perlita (Grupo Perlita de la Laguna-Multiperl tipo "G416") en vaso de precipitado.
2. Sumergir soporte con HCl (J.T. Baker, pureza 37.3%) al 1%.
3. Calentar hasta ebullición, mantener durante 30 min con agitación.
4. Enjuagar con agua destilada en ebullición y agitación por 30 minutos.
5. Pre-secado en parrilla hasta no observar humedad en el soporte.
6. Colocar en horno de secado (Hinotek DHG-9035A) a 120°C durante una hora.

5.2.2.3 Vidrio con película de óxido de estaño dopado con flúor

1. Cortar el vidrio con película de óxido de estaño dopado con flúor (FTO, por su acrónimo en inglés) (Sigma-Aldrich, 50x50x3mm, 735175-5EA) en secciones de 5 mm x 50mm.
2. Colocar vidrio con FTO en un vaso de precipitado con la película hacia arriba.

- TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS
3. Añadir metanol hasta cubrir todo el soporte y dejar en reposo durante una noche (tapar para evitar evaporación de metanol).
 4. Sacar del vaso con metanol y secar a temperatura ambiente.

5.2.3 Recubrimiento de soporte con $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$

5.2.3.1 Por Inmersión (todos los soportes menos vidrio, perlita y FTO)

1. Pesar soporte (P_0)
2. Colocar soporte en contenedor y agregar con pipeta beral (totalmente seca) coloide de $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ 0.5% hasta cubrir o sumergir completamente el soporte.
3. Dejar en contacto durante 12 horas a 50°C .
4. Secar totalmente en horno de secado a 120°C por una hora.
5. Sinterizar en mufla a 350°C durante 3 horas.
6. Enjuagar con agua destilada los nano-polvos no adheridos.
7. Secar nuevamente en horno de secado a 120°C por una hora.
8. Pesar catalizador soportado (P_1).

5.2.3.2 Recubrimiento de perlita con tres técnicas

a) Inmersión

1. En una cápsula de porcelana colocar una cantidad de perlita (P_0).
2. Agregar el coloide de $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ 0.5% hasta recubrir la perlita.
3. Colocar la cápsula de porcelana sobre una parrilla y dejar durante 12 horas en contacto a una temperatura de 50°C .
4. Aumentar la temperatura a 250°C durante 4 horas y sinterizar a 350°C durante 3 horas.
5. Utilizar un colador para separar los residuos, pesar los residuos (P_r).
6. Enjuagar con agua destilada 2 veces, secar en el horno de secado a 120°C una hora y pesar (P_1).

b) Impregnación

1. En una cápsula de porcelana colocar una cantidad de perlita (P_0).
2. Agregar el coloide de $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ 0.5% hasta recubrir la perlita.

- TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS
3. Colocar la cápsula de porcelana sobre una parrilla y dejar durante 1 hora en contacto a una temperatura ambiente y drenar exceso.
 4. Aumentar la temperatura a 250°C durante 4 horas y sinterizar a 350°C durante 3 horas.
 5. Utilizar un colador para separar los residuos, pesar residuos (P_r).
 6. Enjuagar con agua destilada 2 veces, secar en horno de secado a 120°C una hora y pesar (P_2).

c) Rotación

1. En una cápsula de porcelana colocar una cantidad de perlita (P_0).
2. Agregar el coloide de TiO_2-Fe^{3+} 0.5% hasta recubrir la perlita.
3. Colocar la cápsula de porcelana y dejar durante 10 minutos en contacto a una temperatura ambiente y drenar exceso.
4. Colocar las perlitas en un tubo con colador y centrifugar a 1500 rpm por 10 minutos.
5. Secar en horno de secado a 100°C durante 10 minutos.
6. Repetir el recubrimiento 3 veces.
7. Sinterizar a 350°C durante 3 horas.
8. Utilizar un colador para separar los residuos, pesarlos (P_r).
9. Enjuagar con agua destilada 2 veces la perlita, secar en el horno de secado a 120°C una hora y pesar (P_2).

5.2.3.3 Por rotación para vidrio (spin-coating)

1. Recubrir totalmente las muestras con coloide de TiO_2-Fe^{3+} 0.5% utilizando una pipeta beral.
2. Esparcir utilizando el dispositivo de spin coating a 3000 rpm por un minuto.
3. Secar en parrilla 10 minutos a 110°C.
4. Calcinar en mufla durante 1 hora a 350°C.
5. Lavar con agua destilada, alcohol y secar a temperatura ambiente.
6. Repetir procedimiento 3 veces.

5.2.3.4 Depósito electroforético (Wahl & Augustynski, 1998)

1. Colocar en un recipiente coloide de TiO_2-Fe^{3+} hecho por método Ohno et al. y agregar 1 mL de 2-propanol.

2. En la fuente de poder (BK Precision, 1627A) conectar electrodos; en el ánodo colocar barra de acero inoxidable lijado a espejo y en el cátodo FTO a una distancia de 2 cm ambos electrodos.
3. Aplicar un potencial de 4 Volts por 80 segundos.
4. Secar a temperatura ambiente durante 10 minutos y calcinar a 450°C por 30 minutos.

5.3 Evaluación de adhesión

1. Prueba A. Pegar masking tape totalmente en la superficie donde se encuentre el catalizador en el soporte adherido y despegar rápidamente.
2. Prueba B. Colocar el catalizador soportado con un flujo constante de agua corriente en canaleta de polietileno y dejar durante 6 horas.
3. Prueba C. Inmerso en agua corriente en matraz Erlenmeyer a una temperatura de 80°C durante 24 horas seguido de sonicación durante 30 minutos.

NOTA: Pesar antes y después de cada prueba el catalizador soportado

5.4 Métodos de análisis de compuestos orgánicos

5.4.1 Absorbancia ultravioleta/visible

El análisis de espectroscopía UV/Vis se llevó a cabo en un espectrofotómetro Thermo Scientific-Helios Omega.

5.4.2 Carbono orgánico total (COT)

El análisis de COT se llevó a cabo en Analizador Shimadzu TOC-L con una cantidad mínima de 15 mL de muestra filtrada previamente con filtro GE[®] (microfiltro de vidrio, diámetro 21mm Whatman[™]).

5.4.3 Demanda química de oxígeno (DQO)

Se realizó el análisis con viales reactivos de digestión para análisis de DQO bajo (Sigma-Aldrich), se tomó una muestra de 2 mL y se colocó en digestor DRB200 (Sigma-Aldrich) por 2 horas, se enfriaron a temperatura ambiente y se midieron en espectrofotómetro UV/Vis (Hach) en el programa 430 LR COD.

5.5 Evaluación fotocatalítica con azul de metileno y DCF

5.5.1 Azul de metileno

5.5.1.1 Remoción con $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ soportado en vidrio o fibra de carbono

1. Pesar catalizador soportado (P_0).
2. Colocar el catalizador soportado (cuatro mitades de láminas de vidrio o dos fibras de 6 cm x 3 cm aproximadamente) y un agitador magnético.
3. Agregar 35 mL de una solución de 20 ppm de azul de metileno (Baker Analyzed, pureza 99.7%) y medir pH_0 con potenciómetro.
4. Ajustar pH a 9.5 con NaOH (J.T. Baker pureza 98.4%) al 1% (media gota) medir pH_1 .
5. Añadir 2 gotas de H_2O_2 .
6. Poner en agitación y tomar una muestra de 2 mL (M_0).
7. Dejar agitando 1 hora en oscuridad.
8. Encender lámpara de luz visible (Philips, 15W).
9. Tomar muestras en los siguientes tiempos: 2 horas (M_1), 4 horas (M_3) 6 horas (M_4) 8 horas (M_5), 10 horas (M_6).
10. Enjuagar con agua destilada y alcohol el catalizador soportado, secar y pesar (P_1).
11. Medir todas las muestras en espectrofotómetro (Thermo Scientific-Helios Omega) a 664 nm, tomando como blanco agua destilada.

5.5.1.2 Degradación con $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ soportado en vidrio o fibra de carbono

1. Pesar catalizador soportado (P_0).
2. Colocar el catalizador soportado (cuatro mitades de láminas de vidrio o dos fibras de 6 x 3 cm aproximadamente) y un agitador magnético.
3. En un vaso de precipitado de 100 mL verter 40 mL de azul de metileno a una concentración de 20 ppm.
4. Agregar 10 μL de H_2O_2 y ajustar pH a 9.5 con una solución de NaOH 0.1 M y HCl 0.1 M.
5. Colocar en reactor con agitadores para 3 muestras con iluminación LED (Tecno Lite, GU10-SMDLED/3W/65), tomar muestra M_0 .
6. Dejar en agitación en oscuridad por una hora y tomar segunda muestra (M_1)

7. Encender LEDs e irradiar durante 5 horas, al finalizar tomar tercer muestra (M_2).
8. Añadir 6 gotas de HCl 0.1 M para desorber el colorante y tomar muestra (M_3).
9. Solo en el caso del TiO_2-Fe^{3+} @Fibra de Carbono enjuagar en 40 mL de etanol y tomar muestra M_4 .
10. Medir todas la muestras en espectrofotómetro a 664 nm, tomando como blanco agua destilada. Solo en la muestra M_4 tomar como blanco etanol.

5.5.2 Diclofenaco

5.5.2.1 Degradación con catalizador soportado en vidrio o FTO

1. Colocar 40 mL de una solución con 20 ppm de DCF (Sigma-Aldrich, 90-100%).
2. Agregar 40 mg de TiO_2-Fe^{3+} (nano-polvos) o catalizador inmovilizado en Vidrio o FTO.
3. Ajustar pH a 4.5, 5.5 o 6.5.
4. Dejar en agitación con magnetos (nano-polvos, Vidrio) o burbujeo (FTO), en oscuridad durante una hora.
5. Encender luces LED durante 2 horas manteniendo agitación.
6. Al terminar tomar 15 mL de muestra y otros 15 mL después de aumentar el pH ≈ 9.0 .
7. Centrifugar (en el caso de nano-polvos) y filtrar con filtro GE^{\circledR} (microfiltro de vidrio, diámetro 21mm WhatmanTM)
8. Analizar por TOC (Analizador Shimadzu TOC-L) y espectrofotómetro UV/Vis a una longitud de onda de 276 nm.

5.5.3 Degradación por medio de electro-foto-catálisis

1. Colar 40 mL de una solución de 20 ppm de DCF.
2. Agregar 0.284g de Na_2SO_4 (0.05mM) (Karal, pureza 99.0%).
3. Colocar catalizador soportado dentro de la solución y ajustar pH.
4. Colocar como ánodo el catalizador y como cátodo una barra de grafito.
5. Aplicar una corriente de 20 mA y encender lámpara UVA (6W, $\lambda_{max} = 360$ nm) .
6. Dejar durante 2 horas.
7. Al terminar tomar 18 mL de la muestra, 3 mL para medir en espectrofotómetro UV/Vis a 276 nm.

8. Los 15 mL restantes filtrarlos con filtro GE[®] (microfiltro de vidrio, diametro 21 mm Whatman[™]) y medir COT.

5.6 Evaluación de TiO₂-Fe³⁺@perlita

5.6.1 Análisis de perlita y TiO₂-Fe³⁺@perlita como adsorbente

5.6.1.1 Cinética de adsorción

1. Colocar sistema de burbujeo en el fondo de un vaso de precipitado de 1 litro.
2. Colocar 500 ml de una solución con 20 ppm de DCF.
3. Ajustar pH a 4.5, 5.5 o 6.5 según sea el caso.
4. Airear durante 30 minutos para llegar a saturación de O₂.
5. Colocar 5.5 gramos de perlita ó TiO₂-Fe³⁺@perlita.
6. Tomar muestra de 2.5 mililitros cada 20 minutos durante 4 horas.
7. Analizar en espectrofotómetro UV/Vis en una longitud de onda de 276 nm.

5.6.1.2 Isoterma de adsorción

1. Hacer disoluciones de 100 mL con una concentración de DCF de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 ó 40 ppm en agua destilada o desionizada.
2. Colocar en un vaso de precipitado de 250 mL el sistema de aireación y encender.
3. Agregar la solución de DCF en el vaso de precipitado.
4. Añadir al vaso una cantidad de 11.7 g/L de perlita previamente lavada.
5. Dejar la muestra por 30 minutos para que se establezca la concentración de oxígeno y pH.
6. Ajustar pH a 4.5 con HCl 0.1M y NaOH 0.1M.
7. Dejar durante 24 horas.
8. Medir absorbancia en espectrofotómetro UV/Vis a 276 nm.
9. Graficar en el eje de las abscisas concentración en equilibrio del contaminante y en el eje de ordenadas el cociente de la cantidad de contaminante adsorbido entre cantidad de adsorbente.

NOTA: Se deben realizar por lo menos dos repeticiones de las concentraciones que se decidan utilizar, es recomendable utilizar como mínimo 8 puntos (concentraciones).

5.6.2 Evaluación fotocatalítica de $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ @perlita

5.6.2.1 Evaluación de prototipo de reactor fotocatalítico con luz visible

1. En un cristalizador (Kimax 170x90 mm – 23000) colocar dos líneas de la bomba de aire de forma tal que haya salida de aire alrededor del cristalizador.
2. Colocar la fuente de irradiación arriba del cristalizador a una altura de 5 cm.
3. Agregar 1 L de una solución con DCF a una concentración de 40 ppm.
4. Añadir 11.7 g de $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ @perlita.
5. Ajustar pH a 4.5 con HCl 0.1 M y NaOH 0.1 M.
6. Dejar en aireación durante una hora para llevar el oxígeno disuelto a punto de saturación y equilibrio de adsorción.
7. Tomar muestras de 12.5 mL cada 20 minutos durante 2 horas.
8. Al terminar la última muestra ajustar el pH a ≈ 9.5 , dejar 10 min y tomar muestra de contaminante desorbido.
9. Filtrar 10 mL con filtro GE[®] (micro-filtro de vidrio, diámetro 21 mm WhatmanTM) y medir filtrado en COT, el resto medir en espectroscopio UV/Vis a 276 nm.

5.6.2.2 Tratamiento de efluente acuoso hospitalario

1. Colocar en un vaso de precipitado de 250 mL con sistema de aireación un volumen de 100 mL de efluente hospitalario.
2. Añadir 11.7 g de $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ @perlita por litro de muestra.
3. Ajustar pH a 4.5, 7 ó 9 con HCl 0.1 M y NaOH 0.1 M.
4. Dejar en aireación durante una hora para llevar el oxígeno disuelto a punto de saturación y equilibrio de adsorción.
5. Al terminar la última muestra ajustar el pH a ≈ 7.30 , dejar 20 min y tomar 25 mL de muestra
6. Filtrar 15 mL con filtro GE[®] (micro-filtro de vidrio, diámetro 21 mm WhatmanTM) y medir filtrado en COT, el resto utilizar para analizar DQO.

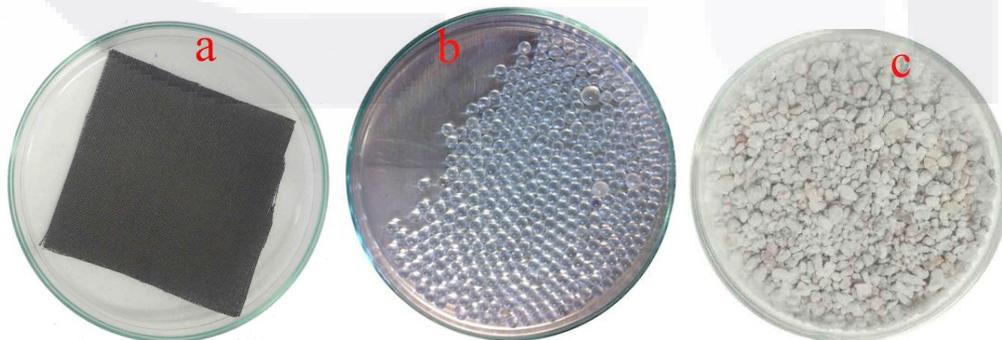
CAPITULO 6: RESULTADOS

6.1 Catalizador $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ soportado en distintas matrices

El coloide precursor del catalizador nano-estructurado de $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ fue sintetizado por un método sol-gel (Figura 10). Se obtuvo un líquido denso de uso versátil que facilitó el recubrimiento de distintas matrices rígidas (tamer tabs, esferas de vidrio, láminas de vidrio, FTO) y otras porosas (perlita, fibra de carbono activado, piedra volcánica) se muestran la mayoría en la Figura 11. La cantidad de capas de catalizador con que se recubrió el soporte se decidió respecto a la cantidad de catalizador que se iba adhiriendo al soporte; las matrices con mayor catalizador adherido a su superficie se dejaron con una sola capa mientras que a los soportes que retenían en ellos bajas cantidades se les aplicaron mayor número de recubrimientos. En los soportes donde se tuvo problemas con el proceso de recubrimiento o retención del catalizador se dejaron de añadir capas de catalizador.



Figura 10. Coloide de $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ por método sol-gel.



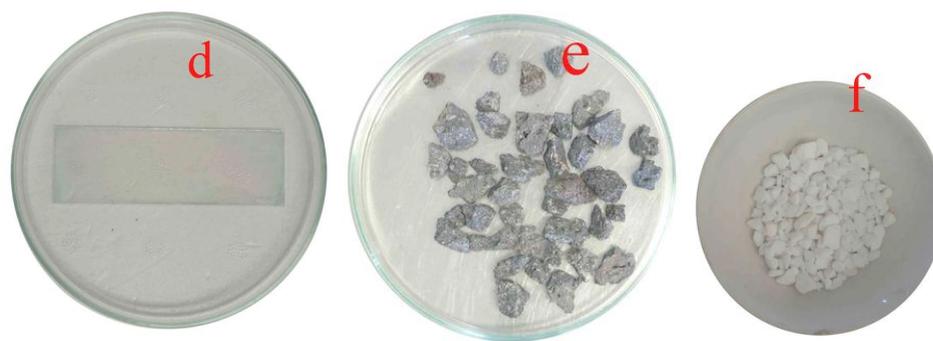
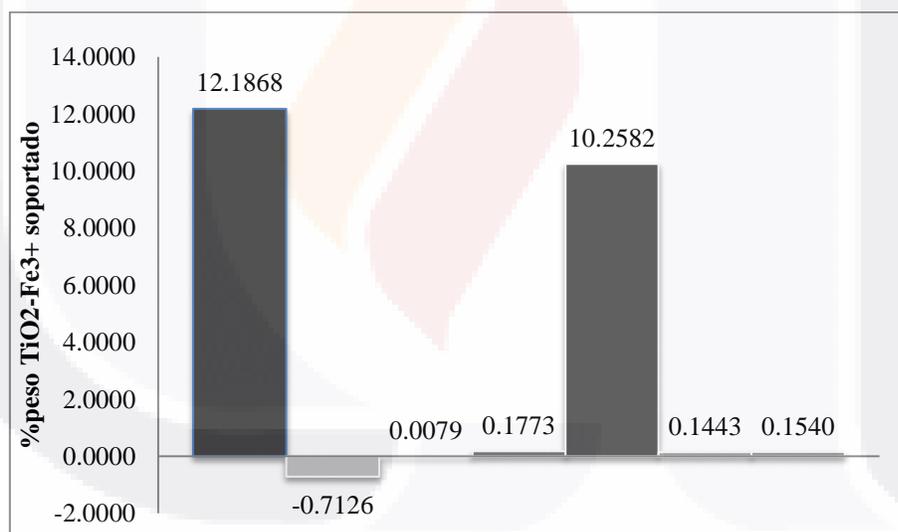


Figura 11. Soportes evaluados para inmovilizar $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$; Fibra de carbono (a), perlas de vidrio (b), perlita (c), placa de vidrio (d), piedra volcánica (e), tamer tabs (f).

Los soportes fueron evaluados gravimétricamente por medio del porcentaje de adhesión del catalizador (Gráfica 1), que esta dado por:

$$\% \text{peso} = \left[\frac{\text{peso catalizador adherido}}{\text{peso catalizador adherido} + \text{peso soporte}} \right] * 100\%$$



Gráfica 1. % peso de $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ en distintos soportes. De izquierda a derecha: Perlita, piedra volcánica, esferas de vidrio, tamer tabs, fibra de carbono, placas de vidrio, FTO.

Los soportes con mayor % peso fueron la perlita y la fibra de carbono. La piedra volcánica, esferas de vidrio, tamer tabs, placas de vidrio y FTO tuvieron cantidades muy bajas de catalizador soportado. Se decidió proseguir con el recubrimiento de las placas de Vidrio y FTO por la buena adherencia del $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ en la matriz sólida.

La Piedra Volcánica tuvo un porcentaje negativo de catalizador soportado por la continua fragmentación y desprendimiento de impurezas de su estructura durante el tratamiento. Se realizó la evaluación fotocatalítica del catalizador soportado en fibra, perlita, vidrio y FTO. La caracterización de los cuatro materiales se llevó de la siguiente manera: Microscopia óptica de los cuatro soportes; por SEM perlita, vidrio y FTO; por AFM vidrio y FTO; y solo FTO por medio de voltamperometría cíclica.

6.2 Reactor con irradiación LED

Se construyó un reactor fotocatalítico que permitiera una fuente luminosa constante con un prisma de poliestireno expandido (base: 37x27 cm; altura: 25 cm), tres agitadores y el uso de una fuente de irradiación proveniente de tres Diodos de Emisión de Luz (por sus siglas en inglés, LEDs) de 3W equivalente a un bulbo de halógeno de 35W (Figura 12), esto para evaluar fuentes de irradiación más económicas. La distancia entre la fuente de irradiación y el material varió según la morfología del material en estudio.



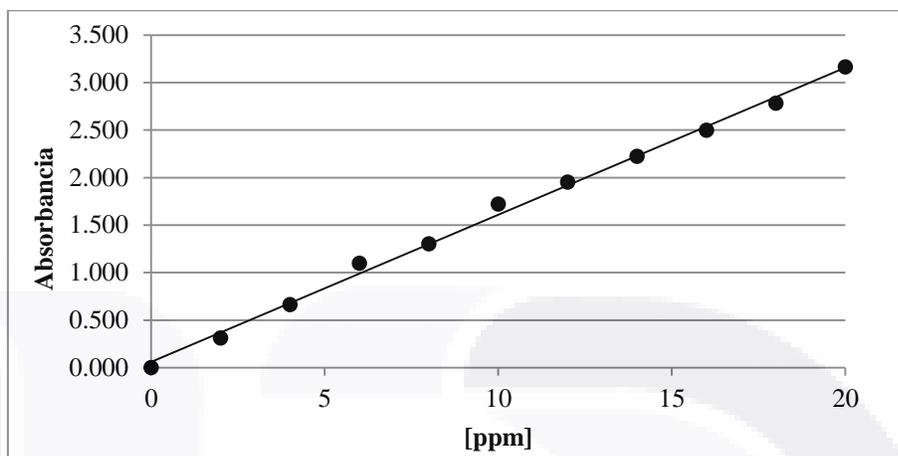
Figura 12. Reactor con irradiación LED.

6.3 Contaminantes modelo para evaluación fotocatalítica

6.3.1 Azul de metileno

La concentración se calculó mediante la medición de la absorbancia máxima de 664 nm en espectrofotómetro UV/Vis, en concordancia con la publicación de Esparza et al. y la

elaboración de una línea de tendencia (Gráfica 2) representada por la ecuación $y=0.155x+0.0588$ (Esparza, M.E. Borges, et al., 2010).



Gráfica 2. Línea de tendencia de contaminante modelo azul de metileno medida con espectrofotómetro UV/Vis. $R^2=0.99634$

Como análisis comparativo para los catalizadores soportados se realizó la degradación de Azul de Metileno con nano-polvos utilizando un tratamiento $TiO_2-Fe^{3+}/H_2O_2/Vis$ durante 4 horas en donde se disminuyó 91.6% la absorbancia del colorante.

6.3.2 Estrona y estradiol

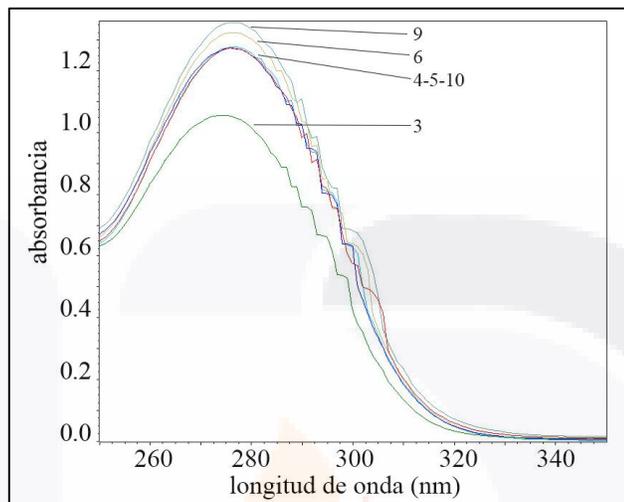
El tratamiento fotocatalítico de las hormonas estrógenas se vió limitado por la baja solubilidad en agua (0.8-13.3 mg/L), el análisis de demanda química de oxígeno (DQO) y carbono orgánico total (COT) no lograron concretarse por la baja sensibilidad, especificidad de las pruebas e interferencia de metanol que fue utilizado como solvente. Se decidió cambiar la evaluación fotocatalítica con otro contaminante más soluble en agua para poder medir el nivel de mineralización usando el análisis COT.

6.3.3 Diclofenaco

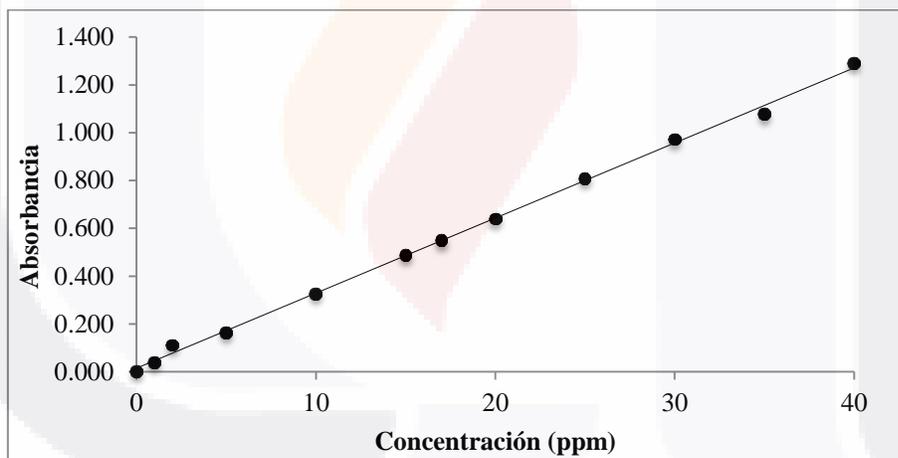
El máximo de absorbancia del DCF en espectrofotómetro UV/Vis fue de 276 nm a distintos valores de pH (Gráfica 3) teniendo un ligero cambio en un pH de 3 al tener una absorbancia máxima de 274 nm. La curva patrón obtenida está representada por la ecuación $y=0.0314x+0.0141$ (Gráfica 4). El análisis por COT y UV/Vis fueron sensibles para diferencias valores de hasta 1 ppm, el DQO resultó menos sensible (Tabla 5). El COT teórico y DQO empírico se obtuvieron mediante las siguientes ecuaciones:

$$COT \text{ teórico} = \frac{\# \text{ Carbonos} * PM \text{ Carbono}}{PM \text{ diclofenaco}} * \text{Masa diclofenaco en solución}$$

$$DQO \text{ empírico} = COT \text{ teórico} * 3$$



Gráfica 3. Especiación de 40 ppm de DCF a distintos pH.



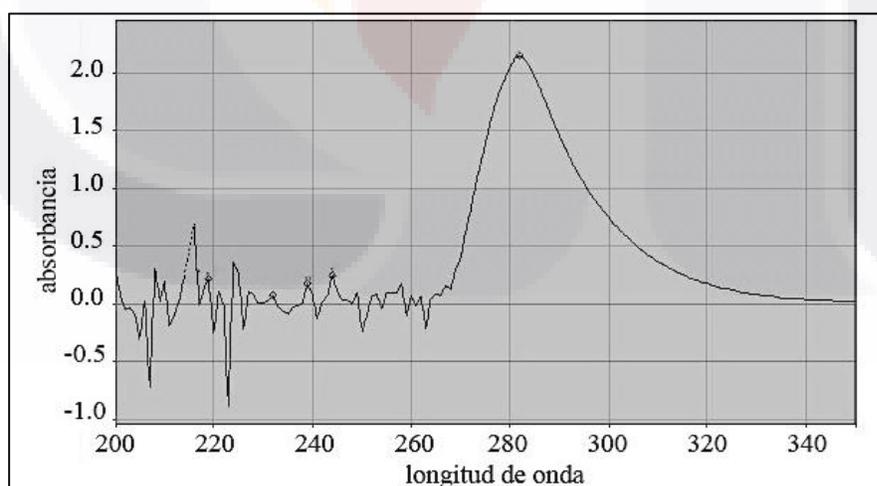
Gráfica 4. Curva patrón de DCF a una absorbancia de 276 nm. $R^2 = 0.99828$.

Concentración ppm	COT teórico	DQO empírico	COT (mg/L)	DQO mg/L	Abs 276.00 nm
0	0.0	0.0	1.0	0	0.000
1	0.6	1.7	1.2	0	0.037
2	1.1	3.4	2.8	0.8	0.110
5	2.8	8.5	4.1	6.4	0.162
10	5.7	17.0	6.9	13.2	0.325
15	8.5	25.5	10.0	17.2	0.487
17	9.6	28.9	11.2	24.4	0.548
20	11.3	34.0	12.0	29.6	0.639

Tabla 5. Valores teóricos y analíticos de distintas concentraciones de DCF.

El pH del tratamiento fotocatalítico se realizó a un pH ácido de 4.5, la condición con mejores resultados observados en pruebas preliminares. A un pH neutro o básico se observó una nula adsorción y degradación del contaminante como ha resultado en otros trabajos de degradación de DCF por medio de fotocátalisis (Zalazar & Satuf, 2008; Sarasidis et al., 2014). No se realizaron pruebas a pH mas ácidos para evitar problemas de insolubilidad que se observan a un pH < 4.0 (Pérez-Estrada et al., 2005).

Se encontró que en el tratamiento $TiO_2-Fe^{3+}/H_2O_2/Vis$ del DCF el peróxido de hidrógeno interfiere en la medición UV/Vis al tener una absorbancia máxima en el rango de 282 nm, muy semejante al DCF (Gráfica 5).



Gráfica 5. Barrido de 200 a 350 nm de H_2O_2 en espectrofotómetro UV/Vis.

Mientras tanto la incorporación de componentes orgánicos presentes en el catalizador también generaron interferencia en el análisis de DQO y COT. Para confirmar se realizaron pruebas con agua destilada y TiO_2-Fe^{3+} sin la presencia de algún contaminante

orgánico, obteniendo valores positivos en ambas pruebas. Se realizó un lavado exhaustivo del nano-material: (i) tres lavados con metanol, (ii) tres con agua destilada y, (iii) sinterizar nuevamente a una temperatura de 350°C para evaporar o degradar cualquier residuo orgánico. Se logró disminuir la carga de componentes orgánicos.

Se realizó el análisis comparativo con un tratamiento $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}/\text{Vis}$ utilizando el catalizador con el lavado exhaustivo a distintos valores de pH (4.5, 7.0 y 9.0) y utilizando como fuente de irradiación LED y LFC en donde se obtuvieron los mejores resultados a un pH de 4.5 y utilizando la irradiación LFC logrando disminuir la absorción del diclofenaco en el espectrofotómetro UV/Vis en un 23.9% en 5 horas de tratamiento.

6.4 Fibra de carbón

6.4.1 Caracterización

6.4.1.1 Microscopía óptica

Las fotos macroscópica y microscópica del acomodo de los aglomerados de las nano-partículas de $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ (Figura 13 y 14) muestran un recubrimiento homogéneo compuesto por cristales microscópicos. En la Figura 15 se muestra un cambio en el método de síntesis, el paso de impregnación se realizó con el coloide pre-gelificado ($\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}\text{PG@fibra}$) obteniéndose aglomerados de mayor tamaño, macroscópicos y recubrimiento heterogéneo.

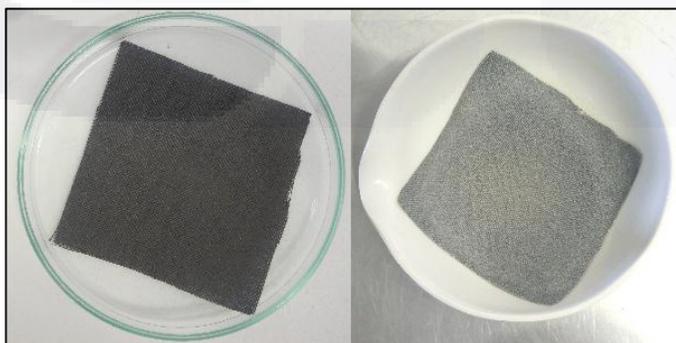


Figura 13. Fibra de carbono antes de soportar (izquierda) y después de soportar el $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ (derecha).

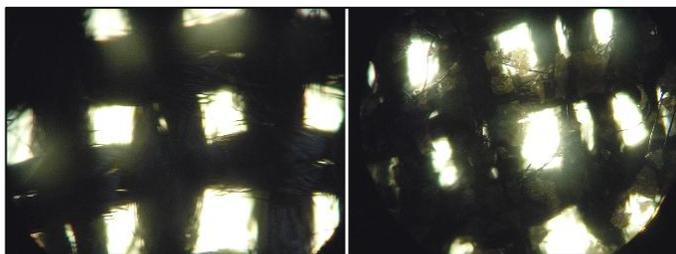


Figura 14. Vista microscópica de fibra de carbono antes (izquierda) y después (derecha) de soportar el catalizador (microscopio electrónico 10x).

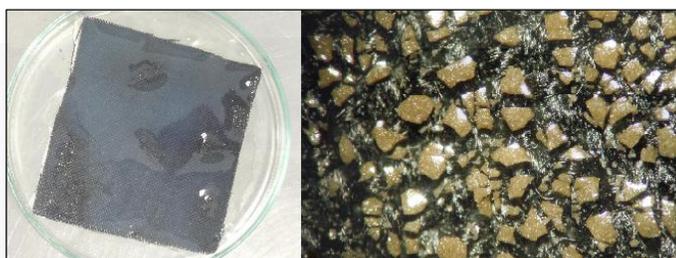
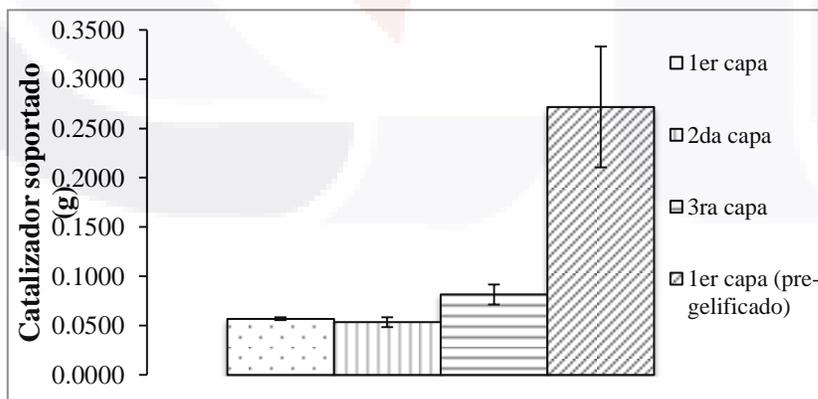


Figura 15. Fibra de carbono en contacto con gel de $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ (izquierda) y después de calcinar (derecha) visto con estereoscopio.

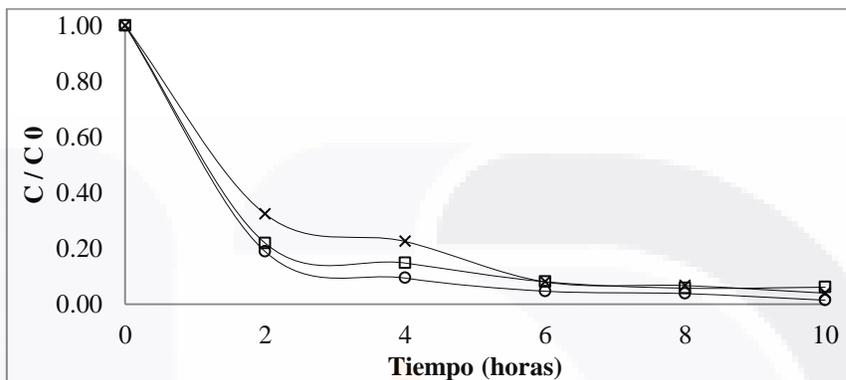
En la gráfica 6 se reporta la cantidad de catalizador soportado con ambas técnicas, el coloide pre-gelificado retuvo aproximadamente cuatro veces más catalizador con un solo recubrimiento (0.2718 g). Se necesitaron 3 recubrimientos con el método de inmersión para obtener una cantidad de 0.1918 g pero con una distribución más homogénea a comparación de los aglomerados de $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$.



Gráfica 6. Cantidad de catalizador soportado (g) en cada capa de fibra de carbono. n=3.

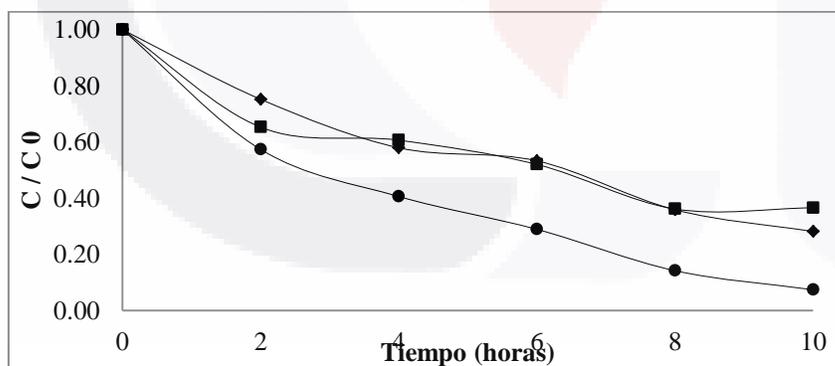
6.4.2 Evaluación fotocatalítica

La remoción fue mayor cuanto más catalizador soportado había. El $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}\text{PG@fibra}$ (Gráfica 7) tuvo la mayor velocidad y eficiencia de degradación pero más pérdida de catalizador entre cada ciclo, con una pérdida total de 115.0 mg.



Gráfica 7. Remoción de azul de metileno con $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}\text{PG@fibra}$. (○) primero, (□) segundo y (×) tercer ciclo con 0.2927, 0.2718, 0.2401 g de catalizador al inicio de tratamiento y 0.1777 g restante al terminar los 3 ciclos, $h\nu=15$ W.

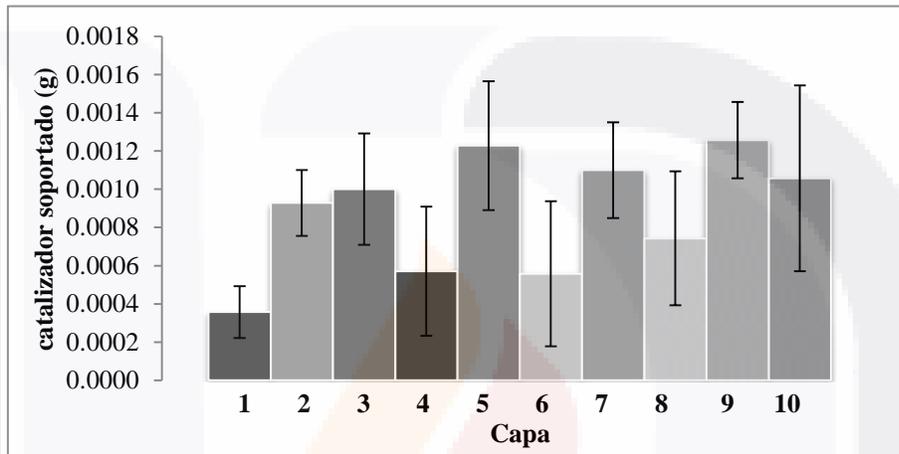
El $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}\text{@fibra}$ resultó con una velocidad y eficiencia menor (Gráfica 8) aunque la cantidad de catalizador perdida fue mucho menor (17.4 mg). Los distintos soportes con el catalizador inmovilizados mostraron una disminución en la velocidad de degradación entre cada ciclo.



Gráfica 8. Remoción de azul de metileno con catalizador $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}\text{@fibra}$ (●) primero, (■) segundo y (◆) tercer ciclo con 0.0604, 0.0572, 0.0536 g de catalizador al inicio de cada tratamiento y 0.0430 g de catalizador restante al terminar los 3 ciclos, irradiación con lámpara de halógeno de 11 y 12 W, $\text{H}_2\text{O}_2=12.76$ mM.

6.5 Placas de vidrio

La adherencia de $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ en el vidrio fue estable pero en cantidades muy bajas. La gráfica 9 muestra la cantidad de catalizador soportado entre cada capa, lográndose soportar un promedio de 0.0085 g de catalizador después de 10 recubrimientos con desviaciones estándar altas, recubrimientos heterogéneos y poca reproducibilidad en la síntesis de catalizadores soportados de tipo $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ @vidrio por la técnica de rotación.



Gráfica 9. Catalizador soportado (g) entre cada capa de las placas de vidrio. n=10.

La velocidad de rotación afecta directamente a la cantidad de catalizador soportado, la Figura 16 muestra que 3000 rpm se obtuvo el mejor resultado, la disminución de la velocidad puede llevar a recubrimientos más gruesos e inestables como se observa en el recubrimiento a 2500 rpm con muchas zonas heterogéneas por la pérdida de catalizador, mientras al aplicar mayor velocidad menor adherencia de catalizador en cada ciclo de recubrimiento.



Figura 16. Catalizador de $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ soportando 10 capas en vidrio a diferentes velocidades de rotación; a 2500 rpm (izquierda) y 3000 rpm (derecha). Tiempo de rotación 60 segundos.

6.5.1 Caracterización

6.5.1.1 Microscopía óptica

Se realizó una microscopía (Figura 17) en donde se pueden obtener datos importantes respecto al material en cuestión. En este caso se observaron rupturas o grietas debido posiblemente a los esfuerzos de expansión y contracción del soporte durante la sinterización del catalizador.

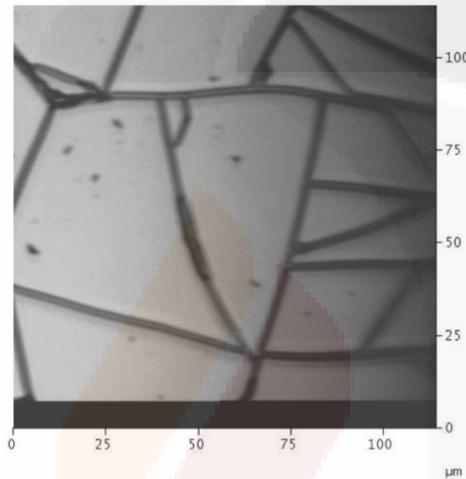


Figura 17. Imagen microscópica de $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ @Vidrio.

6.5.1.2 Microscopía de fuerza atómica

La Figura 18 muestra la AFM del $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ @vidrio, se puede observar una película íntimamente adherida a la superficie de vidrio con pequeñas protuberancias de 10 nm, aglomeraciones alrededor de las grietas con una altura máxima de 197.61 nm, mostrando una superficie ligeramente rugosa lo que se interpreta como un incremento del área superficial.

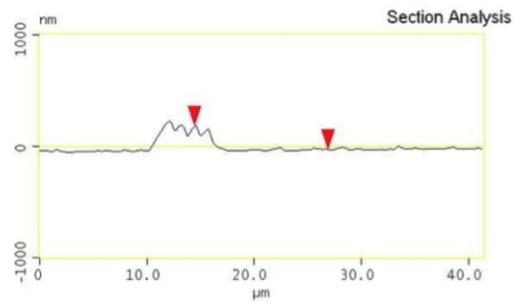
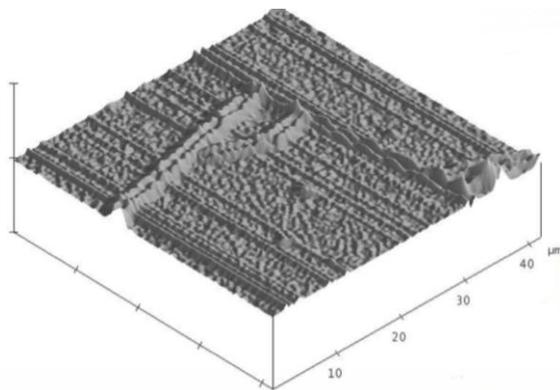
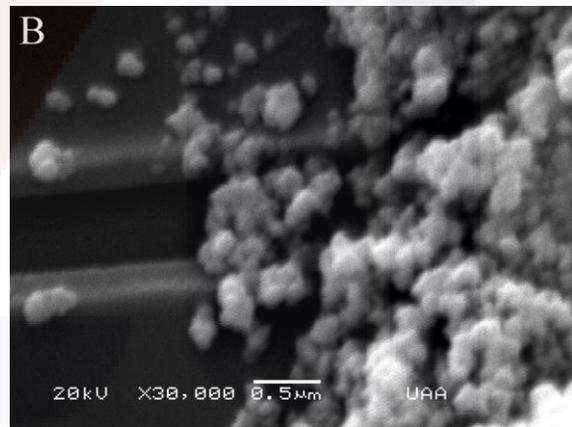
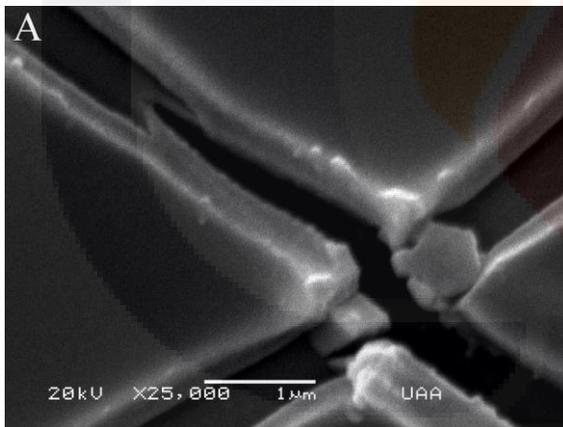


Figura 18. Microscopía de fuerza atómica (topografía lado derecho, análisis de sección lado izquierdo) de $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ @Vidrio. Área de escaneo $41.41 \mu\text{m}^2$.

6.5.1.3 Microscopía de barrido electrónico

La Figura 19-A muestra la ruptura de la película delgada después de la sinterización del recubrimiento. Predomina una película delgada sin aparente rugosidad como lo muestra la Figura C. Sobre esta película zonas muy rugosas compuestas por nano-esferas y aglomerados entre 50 y 100 nm pero en muy baja proporción a lo largo del soporte (Figura 19-B, C y D).



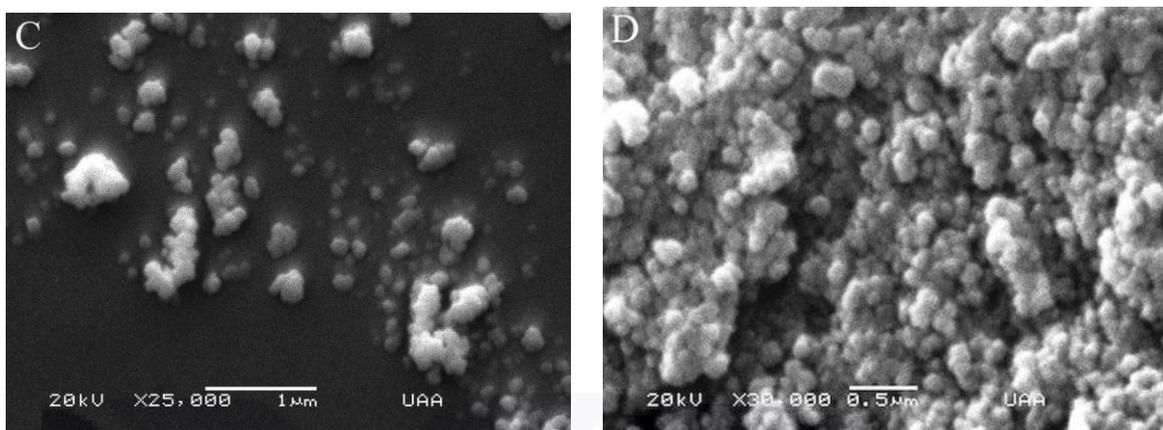


Figura 19. SEM de $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ @Vidrio.

6.5.2 Evaluación de adhesión

Para evaluar la adhesión se utilizaron una serie de pruebas (Tabla 6) realizadas por Natarajan et al. (Natarajan et al., 2011b). El $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ @vidrio al finalizar la prueba A obtuvo un aumento del peso por el pegamento que se mantuvo al desprender la cinta adhesiva; la prueba B no representó problema alguno para conservarse adherido el catalizador en el soporte. En la prueba C no logró mantenerse adherido el catalizador (Figura 20) aunque la temperatura utilizada queda fuera de los límites recomendados en la fotocatalisis (20-80°C).

Muestra / Peso (mg)	Peso inicial	Prueba A	Prueba B	Prueba C
	P ₀	P ₁	P ₂	P ₃
Vidrio #1	4568.8	4570.5	4570.3	4568.1
Vidrio #2	4540.8	4542.0	4542.0	4537.6

Tabla 6. Prueba de adhesión del catalizador soportado en vidrio.

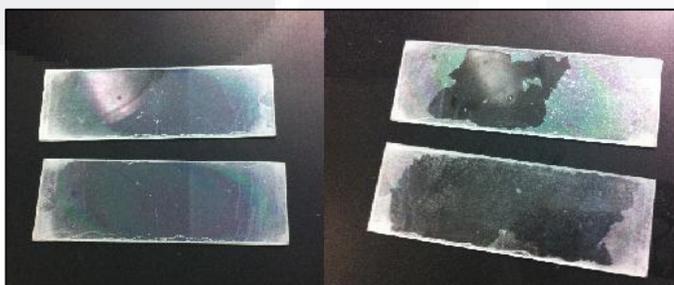
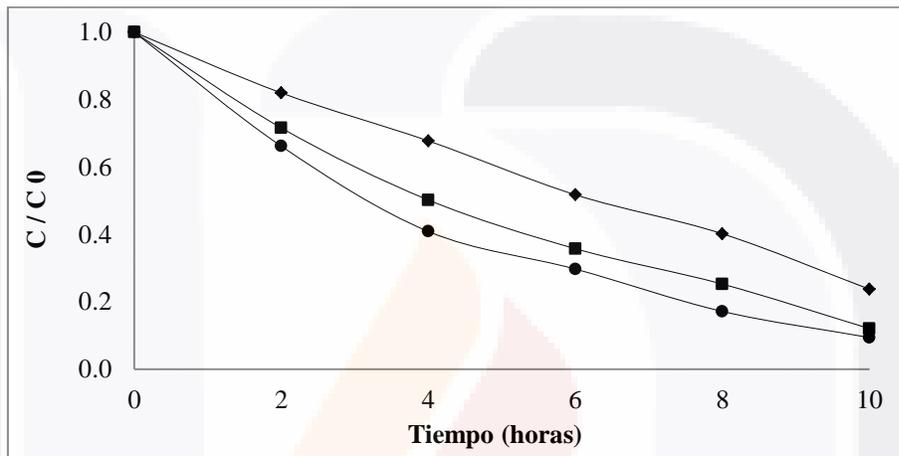


Figura 20. $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ @vidrio antes de las pruebas de adherencia (izquierda) y antes de terminar el tratamiento con agua corriente a altas temperaturas (derecha).

6.5.3 Evaluación fotocatalítica

6.5.3.1 Azul de metileno

Se observó en la gráfica 10 una disminución en la velocidad de degradación entre cada ciclo del $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ @vidrio, fue semejante la eficiencia entre el ciclo 1 y 2 (90%) mientras en el tercer ciclo disminuyó un 10%. El desprendimiento del catalizador fue nulo aún con los largos tratamiento.

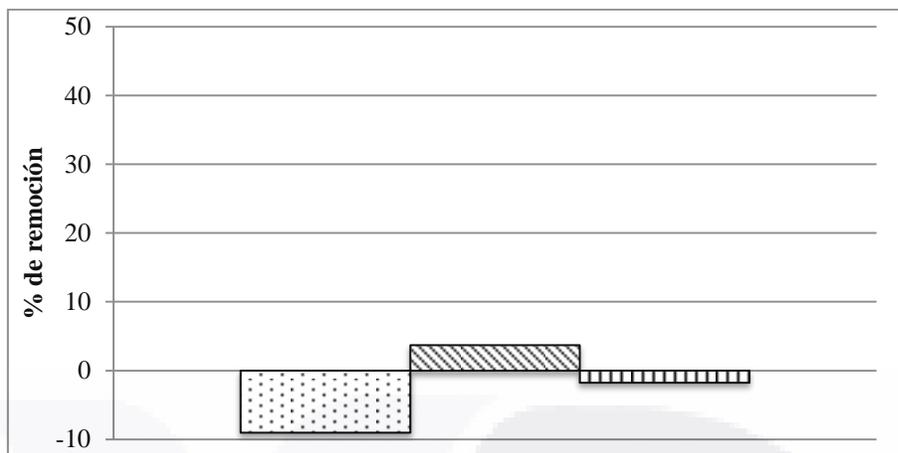


Gráfica 10. Remoción de azul de metileno durante la EFC de (●) primero, (■) segundo y (◆) tercer ciclo de $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ @ vidrio con ≈ 0.0062 g del catalizador. Irradiación de LFC de 15 W, n = 3, $\text{H}_2\text{O}_2=12.76$ mM.

Se trabajó con concentraciones más bajas de H_2O_2 debido a la influencia que se llegó observar en la degradación por parte de este coadyuvate, obteniendo resultados poco satisfactorios. Se continuó la evaluación de este catalizador por su buena adhesión a la superficie; esperando un mejor resultado al tratar soluciones transparente que no bloquean la luz visible.

6.5.3.2 Diclofenaco

El $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ @vidrio mantuvo una eficiencia de degradación baja. En la gráfica 11 se observa que el porcentaje de mineralización fué negativo, la degradación con UV/Vis fue de 4% y después de 5 hrs de tratamiento se observaron valores negativo de degradación. Los valores negativos son resultado de los residuos orgánicos que quedan después de la síntesis, como se ha mencionado anteriormente. No se continuó con este catalizador por su baja eficiencia.



Gráfica 11. Tratamiento fotocatalítico de DCF con $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ @Vidrio/Vis: mineralización COT $t=2$ h (puntos); degradación (UV-Vis) $t=2$ h (diagonales); degradación (UV-Vis) $t=5$ h (verticales). pH: 4.5, $h\nu = \text{LFC } 15 \text{ W}$, [DCF]: 40 ppm.

6.6 Vidrio con película de óxido de estaño dopado con flúor

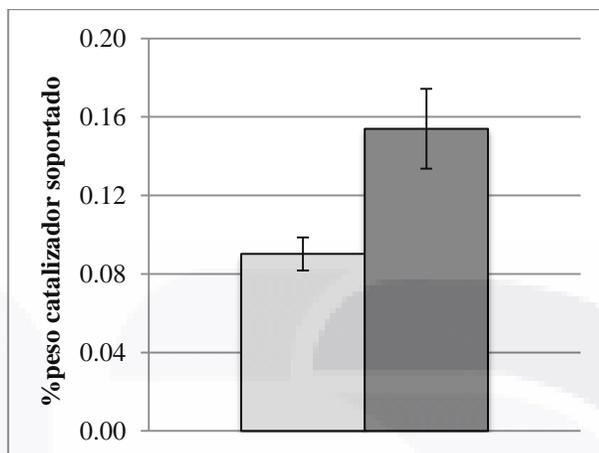
Se lograron hacer depósitos con P25 incorporando este catalizador en una solución coloidal (0.5 g de catalizador en 5.0% v/v 2-propanol) mientras los depósitos con el $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ sintetizado mediante el método sol-gel no tuvieron el resultado esperado debido a su mayor densidad (Figura 21). Se llevaron a cabo depósitos con TiO_2 fase anatasa comercial Sigma-Aldrich obteniendo también resultados negativos. Se optó por trabajar con el semiconductor P25 al doparlo con Fe^{3+} utilizando el mismo precursor a una concentración de 0.5% que se utilizó en el método sol-gel, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$.



Figura 21. Muestra de un gramo de $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ sintetizado por un método sol-gel (izquierda) y un gramo de P25 (derecha).

Para el dopaje de P25 se empleó la metodología propuesta por Ohno et al. (Ohno et al. 2008). Se logró un recubrimiento uniforme y se pudo manipular el grosor con el tiempo de aplicación del potencial eléctrico dejando establecido un tiempo de 80 segundos. La

cantidad de catalizador adherido fue menor en el P25-Fe³⁺ que en el recubrimiento realizado solo con P25 (Gráfica 12).



Gráfica 12. Porcentaje (% peso) de adhesión de P25-Fe³⁺ (izquierda) y P25 (derecha) en FTO. n=3.

6.6.1 Caracterización

6.6.1.1 Microscopía óptica

Se realizó una microscopía óptica (Figura 22), se observaron rupturas o grietas por los esfuerzos de expansión y contracción del soporte durante la calcinación semejantes a la etapa de sinterización en el TiO₂-Fe³⁺@vidrio.

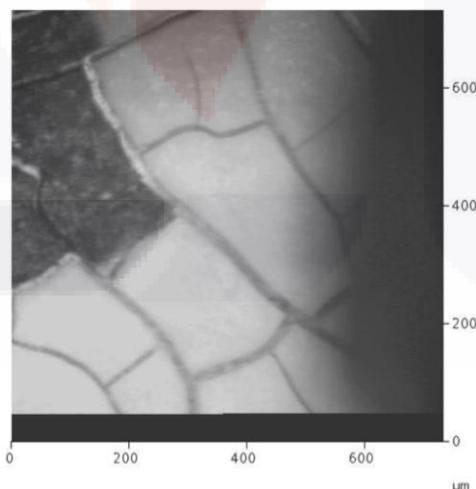


Figura 22. Imagen microscópica de TiO₂-Fe³⁺@FTO.

Se realizó una exploración a simple vista para ubicar las zonas menos rugosas debido a que el material mostraba zonas demasiado heterogéneas. Las zonas negras en la imagen son parte de las marcas donde se delimitó la AFM.

6.6.1.2 Microscopía de fuerza atómica

Las muestras soportadas con FTO resultaron ser recubrimientos muy rugosos y de tamaño micrométricos (Figura 23), el P25 dopado con Hierro obtuvo alturas máximas de 2.090 μm con cimas amplias, el P25 sin modificaciones obtuvo cimas máximas de 0.716 μm con picos más pronunciados lo cual incrementa la superficie de contacto por área.

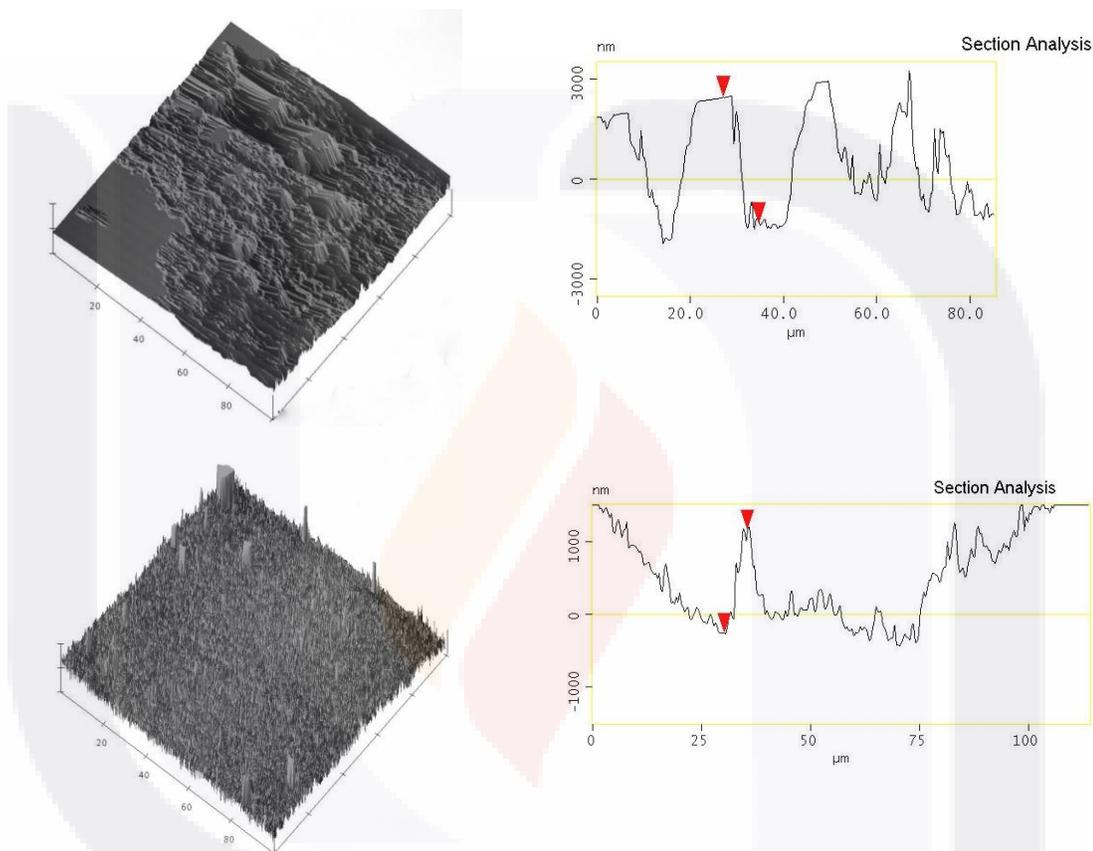


Figura 23. Microscopía de fuerza atómica (topografía lado derecho; análisis de sección lado izquierdo) de $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}\text{@FTO}$ (arriba) y $\text{TiO}_2\text{@FTO}$ (abajo). Área de escaneo $100.0 \mu\text{m}^2$.

6.6.1.3 Microscopía de barrido electrónico

Se realizaron SEM solo del catalizador soportado $\text{TiO}_2\text{@FTO}$. En la Figura 24-A se observan los agrietamientos observados en la microscopía óptica con profundidad de unas cuantas decenas de μm confiriéndole una mayor superficie de contacto, compuesta de millones de nano-esferas como lo muestra la Figura 24-B.

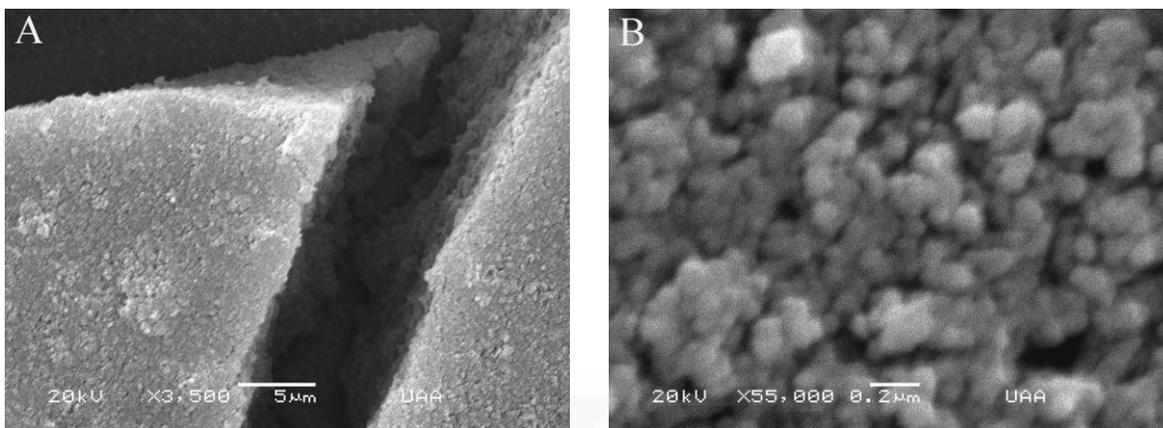
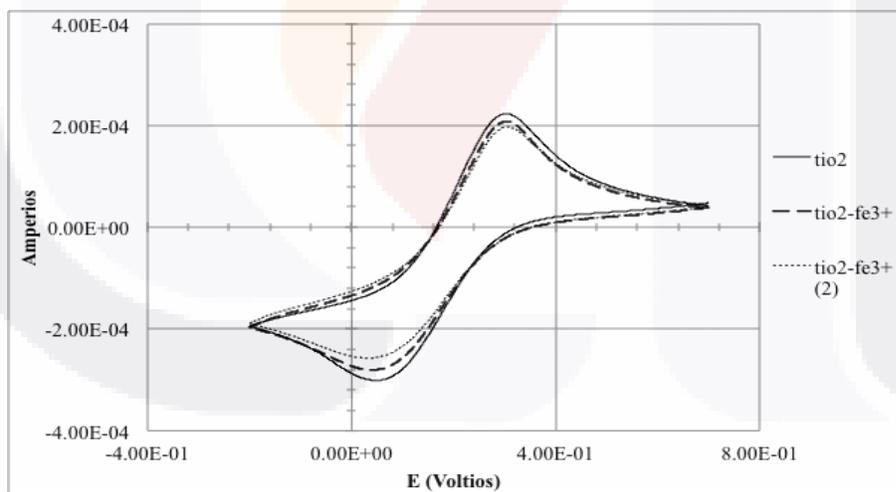


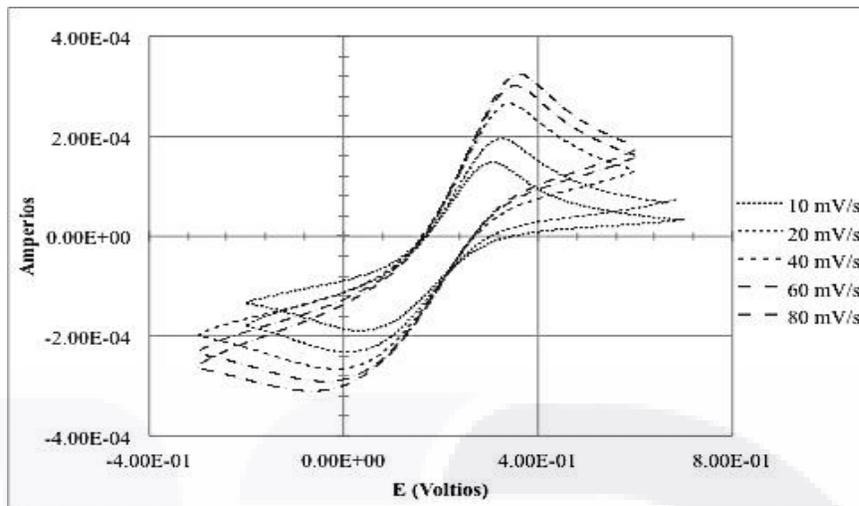
Figura 24. SEM TiO₂@FTO.

6.6.1.4 Voltamperometría cíclica

En la gráfica 13 se puede observar la naturaleza electroactiva del soporte lo que permite realizar las voltamperometrías. A una velocidad de barrido de 10 mV/s se observó que el recubrimiento de P25 y P25-Fe³⁺ son electro-activos. En la gráfica 14 se observa que la respuesta a distintas velocidades barrido del P25-Fe³⁺ aumenta formando una figura de mayor tamaño debido a que el potencial eléctrico es menos fino.



Gráfica 13. Comparación de voltamperometría cíclica de catalizador P25 soportado en FTO dopado al 0.5% con Fe³⁺ y sin dopar. Velocidad de barrido 10 mV.



Gráfica 14. Voltamperometría cíclica de catalizador P25 soportado en FTO dopado al 0.5% con Fe³⁺ a distintas velocidad de barrido.

6.6.2 Evaluación de adhesión

Se utilizaron las pruebas sugeridas por Natarajan et al. (Natarajan et al., 2011b). Ambas muestras soportadas en FTO tienen una adherencia estable, no obstante, como se puede mostrar en la tabla 7 y la Figura 25 no lograron mantenerse adheridas a la superficie al realizar la prueba A del “masking tape”.

Muestra / Peso (mg)	Peso inicial	Prueba A	Prueba B	Prueba C
	P ₀	P ₁	P ₂	P ₃
TiO ₂ @FTO	2349.4	2345.5	-----	-----
TiO ₂ -Fe ³⁺ @FTO	2321.8	2320.5	-----	-----

Tabla 7. Prueba de adhesión del catalizador soportado en FTO.



Figura 25. Catalizador P25 dopado con Fe³⁺ (arriba) y sin dopaje (abajo) adherido a FTO antes de las pruebas de adherencia (izquierda) y después de primer prueba (derecha).

6.6.3 Evaluación fotocatalítica

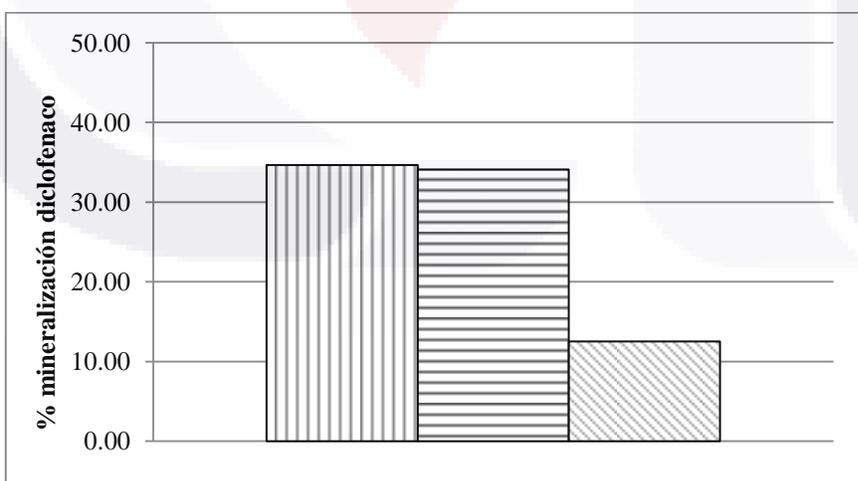
En la gráfica 15 y 16 se muestra como el catalizador soportado de TiO₂-Fe³⁺@FTO/Vis degradó el 46.44% y mineralizó 34.66% del DCF, el TiO₂@FTO/UV logró degradar el 29.68% y mineralizar 34.11%, la foto-electro-catálisis con TiO₂@FTO/UV/A

resultó con una eficiencia muy baja, degradando y mineralizando 9.22% y 12.52% respectivamente. La baja eficiencia de la foto-electro-catálisis se debió a que la tensión superficial al necesitar un potencial de 6.5 Volts para obtener una corriente de 20 mA. La tensión superficial posiblemente fue lo que llevó a solo poder reutilizar el catalizador por dos ciclos de tratamiento, al tercer ciclo se observaba que al entrar en contacto con la solución con DCF se desprendía inmediatamente el catalizador.

Aún y con los buenos resultados obtenidos con el catalizador soportado en FTO el uso de este catalizador comercial no era el objetivo de este trabajo por lo que se descartó.



Gráfica 15. Porcentaje de degradación de DCF con distintos tratamientos fotocatalíticos. TiO₂-Fe³⁺@FTO/Vis (verticales), TiO₂@FTO/UV (horizontales), TiO₂@FTO/UV/A (diagonales). pH: 4.5, t: 2 hrs, [DCF]: 20 ppm.



Gráfica 16. Porcentaje de mineralización de DCF con distintos tratamientos fotocatalíticos. TiO₂-Fe³⁺@FTO/Vis (verticales), TiO₂@FTO/UV (horizontales), TiO₂@FTO/UV/A (diagonales). pH: 4.5, t: 2 hrs, [DCF]: 20 ppm.

6.7 Perlita

La fragilidad en la estructura de la perlita proviene de su alta porosidad ($3 \text{ m}^2/\text{g}$) que resulta una característica favorable para su uso como soporte, esto también le otorga las condiciones para flotar y adsorber el líquido con el que tenga contacto sin necesidad de algún medio mecánico para favorecer este fenómeno (Hasan et al., 2006). Fue posible incorporarlo en un sistema de agitación por burbujeo y aprovechar la incorporación de O_2 al sistema para promover ROS. Se evaluaron 3 técnicas de recubrimiento: (i) inmersión, (ii) impregnación y, (iii) rotación.

La técnica de inmersión tiene una pérdida significativa del catalizador (Figuras 26-A), gran parte del coloide no está en contacto con el soporte imposibilitando la adhesión a la superficie y creación de aglomerados de gran tamaño que se desprenden fácilmente. La de impregnación (Figuras 26-B) disminuyó la cantidad de residuos, la formación de películas gruesas sigue afectando la formación de recubrimientos uniformes. La de rotación promovió la formación de películas más delgadas (Figuras 26-C), los aglomerados fueron más pequeños con menor cantidad y tamaño de residuos, y un recubrimiento más homogéneo.

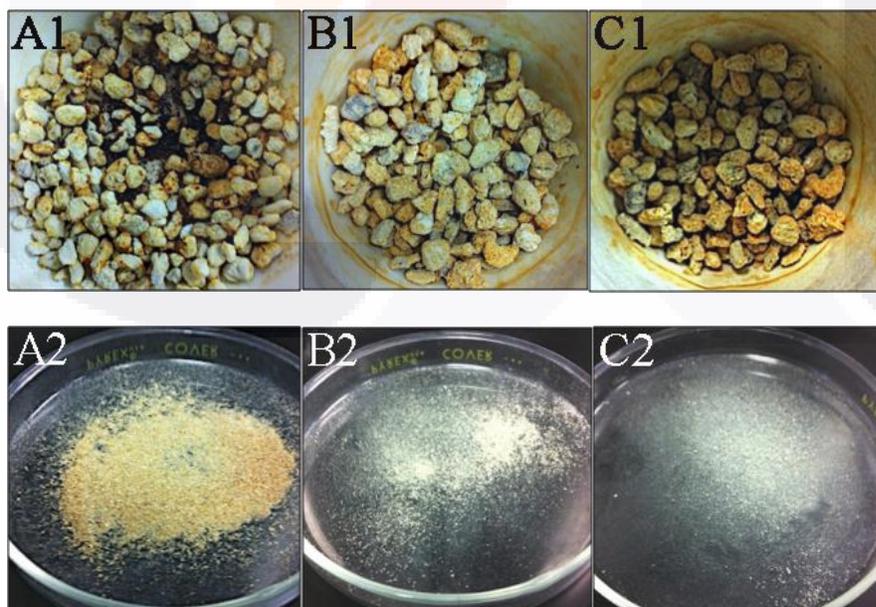
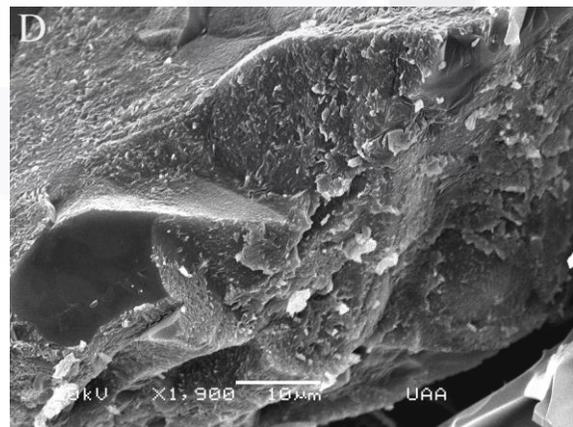
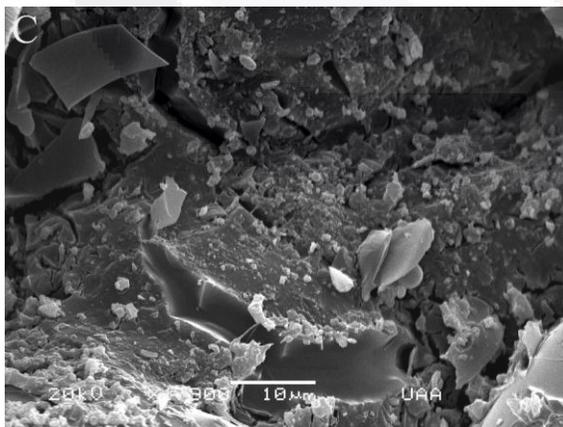
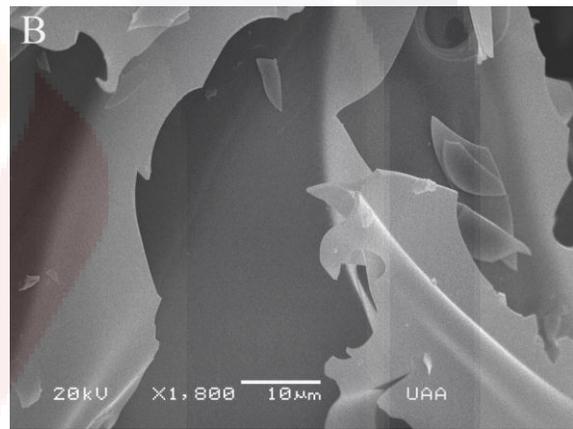
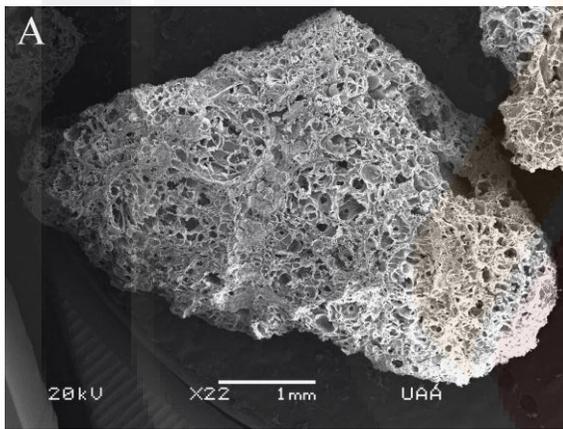


Figura 26. Perlita recubierta con $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$, usando técnica de inmersión (A), impregnación (B) y rotación (C); después de secado a 250°C (1) y residuos después de sinterizar a 350°C (1).

6.7.1 Caracterización

6.7.1.1 Microscopía de barrido electrónico

En la Figura 27-A se puede observar la superficie altamente porosa de la perlita, a un mayor acercamiento se puede observar la superficie plana que tiene este material a escala micrométrica (Figura 27-B). En las Figuras 27 C, D y E la inmovilización del catalizador es notoria sobre la superficie del coloide, confiriéndole una superficie rugosa. La técnica de inmersión (Figura 27-C) se distinguió por el excedente de catalizador que recubre el soporte, la formación de protuberancias fue mayor, en cambio la disminución de protuberancias de fácil desprendimiento fueron disminuyendo al utilizarse la técnica de impregnación (Figura 27-D) y rotación (Figura 27-E).



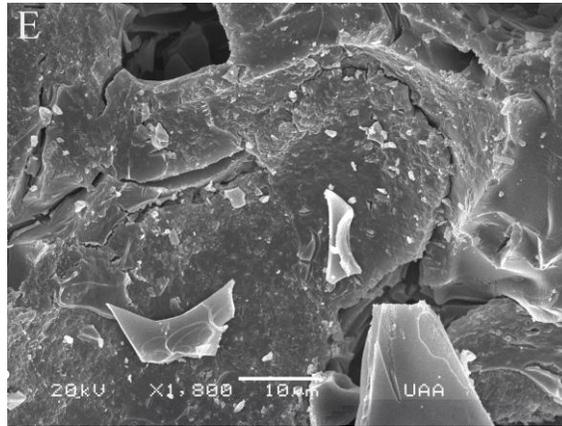


Figura 27. Microscopía de barrido electrónico de perlita: sin catalizador (A y B) y con catalizador adherido por distintas técnicas; inmersión (C), impregnación (D) y rotación (E).

Al realizarse un mayor acercamiento a los recubrimientos con las distintas técnicas (Figura 28) se observó un arreglo nano-métrico (Figura 28-D) y algunas zonas formando aglomerados poco rugosos (Figura 28-C) todo depende de que parte del soporte se esté observando, esto muestra que a este nivel son muy semejantes las técnicas.

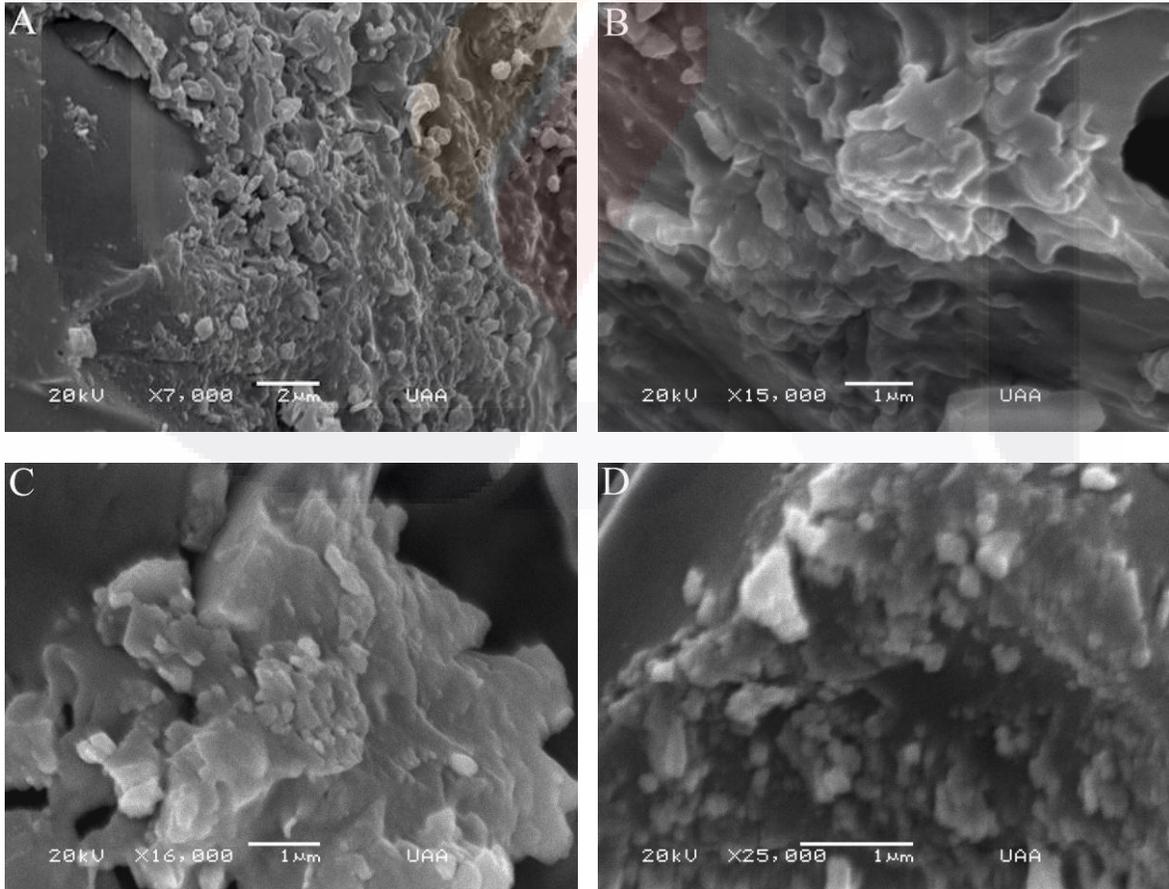
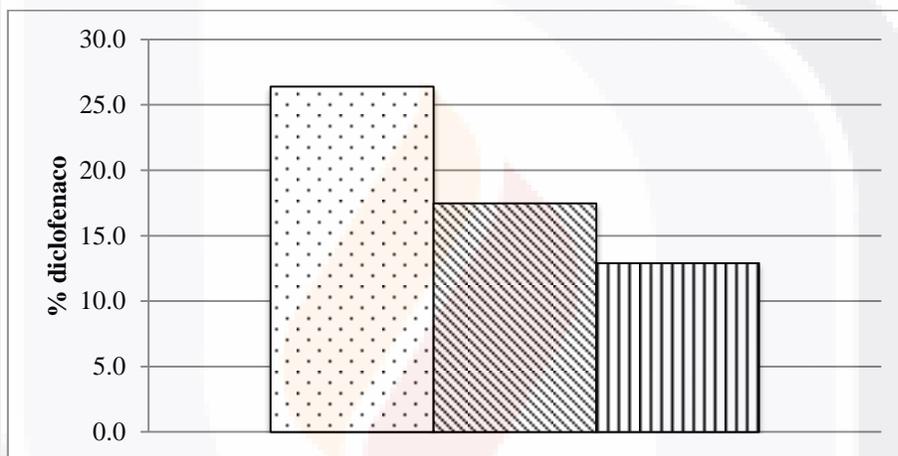


Figura 28. Microscopía de barrido electrónico de $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ @perlita a distintas resoluciones.

6.7.2 Evaluación fotocatalítica

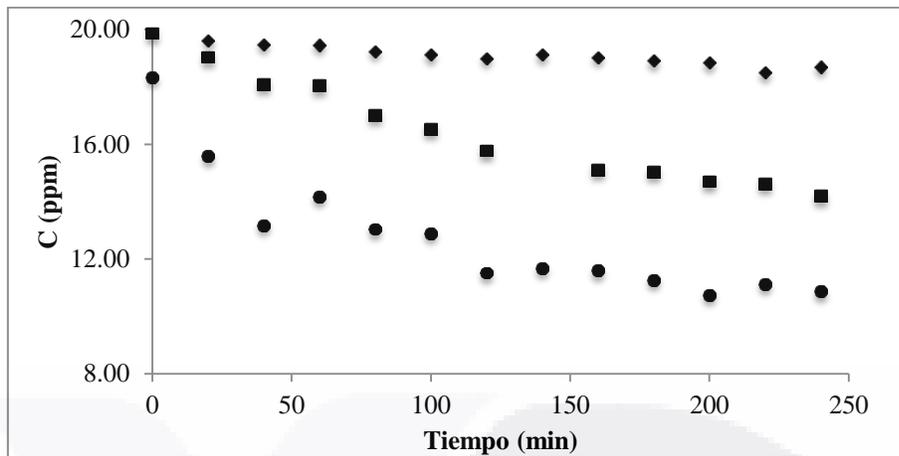
Se evaluó la degradación del DCF midiendo la absorbancia en UV/Vis con un tratamiento de 5 horas a un pH de 4.5 y con irradiación LFC siendo las variables que mejores resultados se observaron en análisis previos (Gráfica 17). El $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ @perlita adsorbió en una hora de agitación a oscuridad 26.4% del DCF, al iniciar el tratamiento fotocatalítico durante 5 horas se removió 17.5% del contaminante, al cambiar el pH a 9 se desorbió el DCF, al medirse la solución se obtuvo la degradación de 12.9% de 40 ppm de DCF. La degradación pudo ser mayor pero los residuos de la síntesis del catalizador interfirieron en el proceso fotocatalítico y el análisis.



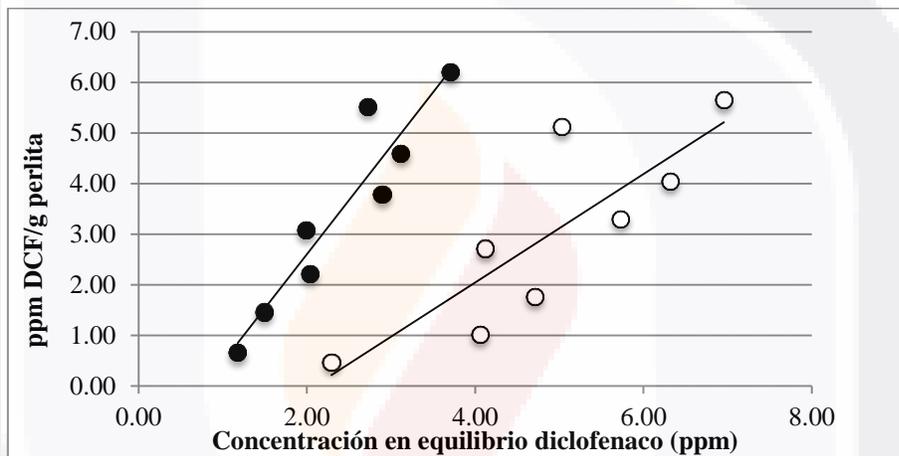
Gráfica 17. Porcentaje de degradación de DCF con $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ @Perlita/Vis. Adsorción (puntos), remoción (diagonales) y degradación (verticales). [DCF]: 40 ppm, pH: 4.5, t : 5 hrs, $h\nu$: 15 W (LFC), $n=3$.

6.7.2.1 Análisis de sistema de agitación.

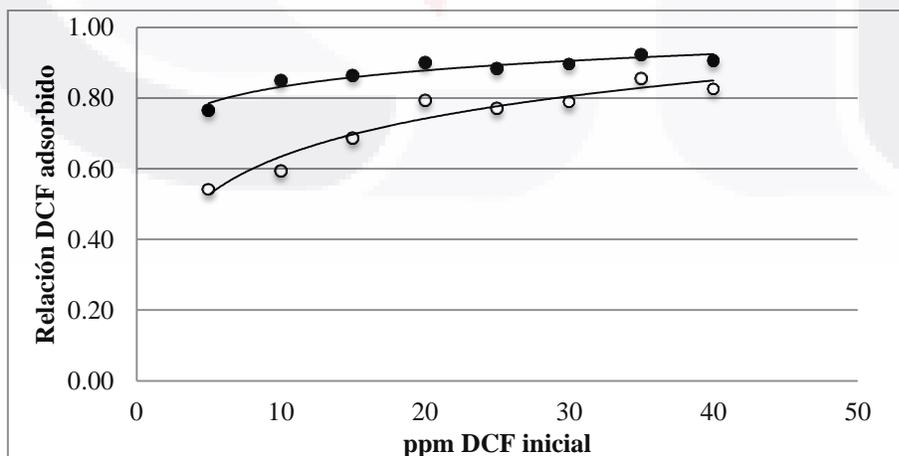
De todos los catalizadores soportados la perlita obtuvo los mejores resultados. Para tener un conocimiento mayor sobre el sistema de agitación se realizó un análisis de éste. La adsorción resulta mejor a un pH ácido (Gráfica 18), en la gráfica 19 se observa la isoterma de adsorción de la perlita, la gran capacidad de adsorción de DCF en concordancia al alta área superficial que la caracteriza, la presencia de iones que no se eliminan en el proceso de destilación del agua afectan en la eficiencia de la perlita. En la gráfica 20 se observa que es directamente proporcional el aumento de la concentración del contaminante al inicio de la isoterma y la relación de DCF adsorbido al finalizar el tratamiento. Ajustando de manera aceptable a un modelo logarítmico (i) agua destilada; $y=0.1556 \ln x + 0.2756$; $R^2 = 0.930$ y, (ii) agua desionizada; $y=0.0668 \ln x + 0.6777$; $R^2=0.895$.



Gráfica 18. Cinética de adsorción de DCF con Perlita a diferentes pH: (●) 4.5; (■) 5.5; y (◆) 6.5; n=2.

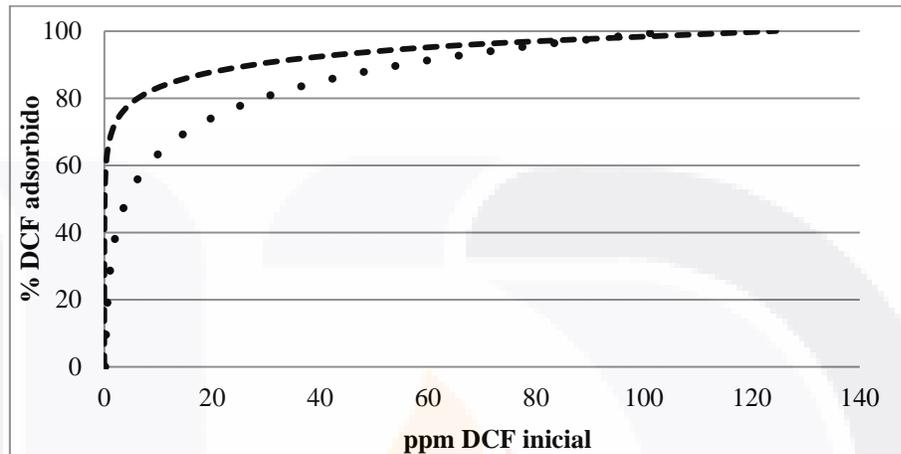


Gráfica 19. Isotherma de adsorción de DCF (adsorbato) con perlita (Adsorbente). Matriz de agua (○) destilada y (●) desionizada, n=3.



Gráfica 20. Relación de DCF adsorbido en 24 horas por la perlita (Adsorbente) en una concentración de 11.7 g/L con respecto a la concentración inicial del fármaco. Matriz de agua (○) destilada y (●) desionizada.

La gráfica 21, usando el modelo logarítmico obtenido de la gráfica 20 se muestra la tendencia que tendría el sistema al disminuir la concentración inicial del contaminante el sistema se vuelve menos eficiente, esto debido a que disminuye la probabilidad de que exista interacción entre el contaminante y la superficie de la perlita.



Gráfica 21. Modelo obtenido de las líneas de tendencia logarítmica de gráfica 24. Matriz de agua (•) destilada y (-) desionizada.

6.8 Prototipo de reactor fotocatalítico

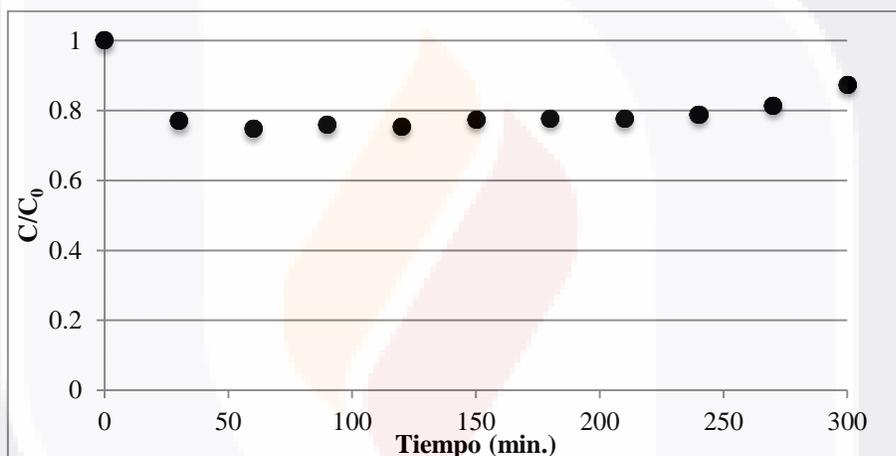
El reactor fotocatalítico con $TiO_2-Fe^{3+}@perlita$ propuesto es un diseño sencillo, económico y con posibilidad de usarse con irradiación natural (Figura 29).



Figura 29. Esquema explosivo de prototipo de reactor fotocatalítico.

Con un sistema aireación (bomba ELITE 802) se provee de agitación y oxígeno para la reacción evitando además el estrés mecánico. El catalizador soportado se mantiene en la superficie en contacto directo con la fuente de irradiación ($h\nu$) adsorbiendo el contaminante el cual tiene interacción inmediata con los radicales generados en su superficie. Se utilizó como contenedor un cristallizador de 170 x 90 mm KIMAX con una capacidad de tratamiento de un litro en un proceso por lotes.

Se evaluó el reactor con el tratamiento de DCF (gráfica 22), se logró degradar 12.57% después de 5 horas. Se obtuvo la máxima remoción a las 2 horas (24.54%). A lo largo del proceso se observa el aumento de C/C_0 de manera constante después de las 2 horas de proceso por el desprendimiento de impurezas del catalizador.



Gráfica 22. Evaluación foto-catalítica de $TiO_2-Fe^{3+}@perlita$. pH=4.5; [DCF]= 40 ppm; $h\nu$ LFC (15W); n=3;

6.9 Efluente hospitalario

6.9.1 Análisis fisicoquímico

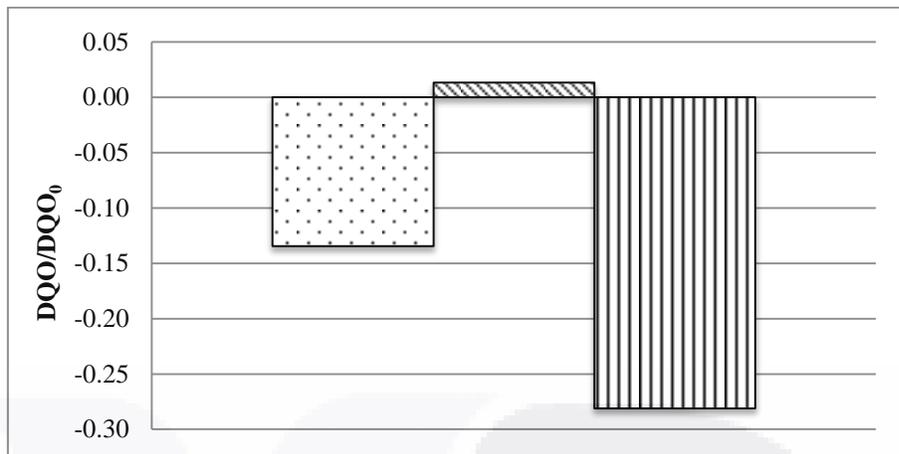
Se tomaron muestras (2.50 L) en 3 días consecutivos por la mañana (9:00 a.m.) del efluente de la planta de tratamiento del hospital tercer milenio, evitando 2 días antes no hubiera precipitaciones que diluyeran y alteraran los resultados (Tabla 8).

Parámetro	Unidad	Día 1	Día 2	Día 3	Límite	Norma
pH	Log [H ⁺]	7.03	7.02	7.36	6.5-8.5	NMX-AA-008-SCFI-2000
Temperatura	°C	23.00	22.90	23.10	N.E.	NMX-AA-007-SCFI-2000
Conductividad	μS/cm	1121.00	1157.00	1160.00	N.E.	NMX-AA-093-SCFI-2000
Sólidos Disueltos	mg/L	549.00	567.00	568.00	1000	NMX-AA-034-SCFI-2000
Oxígeno Disuelto	mg/L	0.55	1.71	1.84	N.E.	NMX-AA-012-SCFI-2001
Alcalinidad	mg/L	353.77	338.77	349.49	N.E.	NMX-AA-036-SCFI-2001
Dureza Total	mg/L	74.20	76.32	65.72	500	NMX-AA-072-SCFI-2001
Dureza Calcio	mg/L	60.90	60.90	60.90	N.E.	SM-3500-Ca-D
Dureza Magnesio	mg/L	13.30	15.42	4.82	N.E.	SM-3500-Mg-E
Sólidos Totales	mg/L	792.00	802.20	804.09	N.E.	NMX-AA-034-SCFI-2000
Cloruros	mg/L	87.07	90.76	92.14	250.00	NMX-AA-073-SCFI-2001
Fluoruros	mg/L	5.89	6.06	6.26	1.50	NMX-AA-077-SCFI-2001
Sulfatos	mg/L	79.62	81.32	85.71	400.00	NMX-AA-074-SCFI-1981
Arsénico	mg/L	0.115	0.0123	0.0119	0.025	NMX-AA-051-SCFI-2001
Cobre	mg/L	<0.4000	<0.4000	<0.4000	2.000	NMX-AA-051-SCFI-2001
Hierro	mg/L	<0.1000	0.1099	<0.1000	0.300	NMX-AA-051-SCFI-2001
Mercurio	mg/L	0.0030	0.0022	0.0028	0.001	NMX-AA-051-SCFI-2001

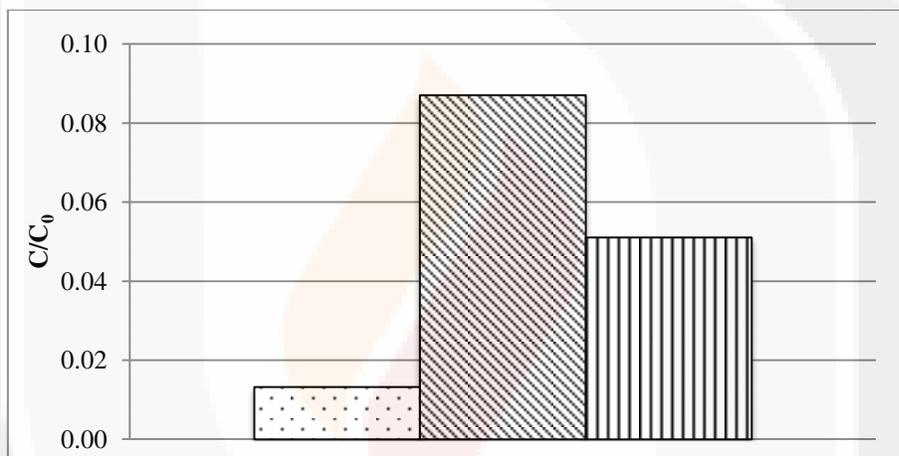
Tabla 8. Análisis de 3 días de efluente hospitalario.

6.9.2 Tratamiento fotocatalítico

Con el sistema de tratamiento propuesto se concluyó su evaluación al analizar y degradar un efluente hospitalario. Se realizó el tratamiento a distintos valores de pH encontrándose el mejor desempeño a un pH básico (Gráfica 23). Se realizaron degradaciones del efluente de tres días consecutivos por triplicado obteniendo mayor disminución de los valores de DQO el primer día (Gráfica 24) y el único tratamiento que logró una disminución positiva en COT fue el primer día (Tabla 9).



Gráfica 23. Tratamiento fotocatalítico de efluente hospitalario de día 1 a distintos pH: 4.5 (puntos), 7.0 (diagonales), 9.0 (verticales). $h\nu=15W$ (LFC); tiempo=5 horas, n=3.



Gráfica 24. Tratamiento fotocatalítico de efluente hospitalario: día 1 (puntos), día 2 (diagonales) día 3 (verticales). pH= 4.5; $h\nu=15W$ (LFC); tiempo=5 horas, n=3.

Análisis	Día 1		Día 2		Día 3	
	COT	CI	COT	CI	COT	CI
Inicial (I)	88.45	9.37	79.47	7.46	77.29	6.25
Repetición 1	78.48	3.94	82.79	4.17	80.81	0.06
Repetición 2	77.29	4.17	91.30	4.43	77.22	3.76
Repetición 3	79.13	0.66	80.79	3.78	79.90	3.82
Promedio (P)	78.30	2.92	84.96	4.12	79.31	2.55
% remoción (I-P)/I*100	11.48	68.83	-6.91	44.68	-2.61	59.24

Tabla 9. Análisis de COT y CI de efluente hospitalario tratado mediante fotocatalísis. pH= 7.0; $h\nu=15W$; tiempo=5 horas.

CAPITULO 7: DISCUSIONES

7.1 Inmovilización de $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$

Los nano-materiales de TiO_2 se sintetizaron por un método Sol-Gel. Este procedimiento normalmente se lleva a cabo por la hidrólisis de un alcóxido de titanio (IV) catalizada por un ácido (Chen & Mao, 2007). Los alcóxidos más utilizados para la síntesis del TiO_2 son aquellos que contienen de 2 (etóxido) hasta 4 (butóxido) átomos de carbono en su cadena hidrocarbonada, su reactividad durante la hidrólisis decrece si se incrementa la longitud de la cadena aunque en presencia de agua es una reacción rápida; usando acomplejantes se puede moderar la alta reactividad (Guzmán et al., 2007). La metodología utilizada para la síntesis del $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ fue mediante el precursor isopropóxido de titanio (IV) hidrolizado al agregar una solución de ácido acético con nitrato de hierro (III) como precursor del dopaje y goma arábica para lograr una suspensión coloide, como tensoactivo y molde para la síntesis de la estructura cristalina. Sinterizando el $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ a una temperatura menor a 550°C para obtener una estructuras cristalinas en la fase anatasa (Litter & Navío, 1996) con actividad fotocatalítica mayor que otras fases cristalinas (rutilo y brokita). Entre los beneficios toxicológicos que presenta la síntesis del $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ por este método esta su bajo impacto medioambiental de los precursores, como ejemplo la goma arábica y ácido acético usados como ingredientes en la industria alimentaria y el agua que fue utilizada como solvente.

Siguiendo con el contexto de la síntesis de un catalizador amigable con el medio ambiente, se procuró que los soportes utilizados fueran económicos y abundantes (con excepción del vidrio recubierto con una película de óxido de estaño dopada de flúor y la fibra de carbono).

7.1.1 Alumina

Las tamer tabs se utilizan en el laboratorio como perlas de ebullición, se caracterizan por una gran resistencia a solventes, ácidos y a altas temperaturas. Estas perlas están compuestas de alúmina, material que se ha utilizado soportando TiO_2 sinterizado a 600°C para el tratamiento de la marea roja usando fotocátalisis (Shin et al., 2009). Éste

material inmovilizó muy bajas cantidades de catalizador posiblemente por el mal manejo durante la etapa de recubrimiento, la aglomeración de partículas de gran tamaño que quedan como protuberancias en la superficie plana del material conlleva a un fácil desprendimiento del catalizador.

7.1.2 Fibra de carbono activada

La FCA se caracteriza por su alta porosidad, resistencia específica y estabilidad química, se ha usado ampliamente para el soporte de semiconductores como el TiO_2 . La adhesión de óxidos metálicos a la superficie de la FCA es una interacción física y química débil, para un mejor desempeño se han utilizado procedimientos de secado y sinterizado que duran semanas, modificación de la superficie con injertos de agentes de acoplamiento como nanotubos de carbono y tratamientos electroquímicos (Shi, 2009; He et al., 2011; Shan et al., 2010). Con a técnica de inmovilización por inmersión se genera una interacción directa entre la FCA y el $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ obteniendo una interacción débil, además, la formación de aglomerados de gran tamaño afecta de manera directa a la estabilidad del catalizador en la superficie resultado de trabajar con recubrimientos gruesos del coloide y tiempos cortos de secado y sinterización.

7.1.3 Vidrio

Varios autores han logrado soportar catalizadores fotocatalíticos en placas y perlas de vidrio utilizando metodologías que modificaron la superficie del vidrio para aumentar sus sitios activos (Koutantou et al., 2013), el área de contacto (C. Shen et al., 2012) o el uso de dispositivos mecánicos para un recubrimiento más controlado (Miranda-García et al., 2010). El uso de pre-recubrimiento del SiO_2 evita el efecto negativo migración de iones Na^+ , mejora la adhesión del catalizador y la foto-actividad del TiO_2 (Liu et al., 2012).

La cantidad de $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ que retuvo en su superficie el vidrio fue baja. Las imágenes de AFM y SEM mostraron una película muy delgada y pocas estructuras rugosas nano-estructuradas deseables en un fotocatalizador. La aplicación del coloide sobre superficies planas no permite la adhesión de grandes cantidades de catalizador y los pasos manuales del proceso llevan a una alta variabilidad en el monto de catalizador soportado.

7.1.4 Vidrio con película de dióxido de estaño dopado con flúor

Se realizaron cambios en el tamaño y forma de las partículas del $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ y uso de diferentes solventes orgánicos para estabilizar el coloide (Dor et al., 2009) y así promover el recubrimiento por depósitos electroforéticos. Todas las modificaciones realizadas a la técnica se mencionan a continuación: (i) disminución del tamaño de partícula mediante una pulverización minuciosa del catalizador, (ii) depósitos electroforéticos en conjunto con una agitación suave que permitiese la suspensión de las partículas, (iii) cambio del potencial eléctrico aplicado en el potenciómetro desde 0.1 mV hasta 16 mV, (iv) uso de metanol y propanol a distintas concentraciones, (v) acidificación del coloide para obtener más especies TiOH_2^+ para aumentar la atracción al soporte cargado negativamente (cátodo). No se logró un recubrimiento utilizando el $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$, en cambio el P25 con un tamaño de partícula y densidad mucho menor tuvo buenos resultados.

Se caracterizó por AFM y SEM el FTO con P25 adherido a la superficie obteniéndose satisfactoriamente un recubrimiento rugoso y nano-estructurado; la topografía mostró cimas mayores a la sonda del AFM (7 μm), es decir, con un grosor de película no nano-métrico. Estas estructuras tan irregulares suelen tener protuberancias fáciles de desprender de la superficie, aunque se pueden lograr recubrimientos menos irregulares al disminuir el tiempo de aplicación de corriente con lo que disminuye también el tamaño de partículas ya que migran más rápidamente a la superficie del soporte de acuerdo con la ley de cargas (Dor et al., 2009).

7.1.5 Materiales volcánicos

El aplicar el recubrimiento en materiales volcánicos fue una opción que ajustaba en muchos aspectos al material ideal por su origen natural, abundancia, porosidad y componentes foto-activos; los inconvenientes de estos materiales está asimismo su procedencia natural, traduciéndose a un alto grado de heterogeneidad en composición y estructura (Habibi & Zendejdel, 2011; Esparza, M.E. Borges, et al., 2010). En España evaluaron cenizas volcánicas como soporte, obtuvieron 3.00 %peso de TiO_2 soportado y eficiencia de degradación de azul de metileno semejante a la obtenida con polvos

comerciales de P25 irradiado con luz UV, así como actividad fotocatalítica de las cenizas volcánicas sin recubrimiento de TiO_2 (Esparza et al., 2010).

Las piedras volcánicas que se analizaron presentaban una superficie plana lo que dificultó la adherencia del catalizador, además las cavidades de tamaño macroscópico dificultaban su limpieza y la constante pérdida de impurezas aún después de soportar el catalizar dio como resultado los valores negativos de adhesión.

La perlita es un material compuesto principalmente de SiO_2 , el uso con TiO_2 es ampliamente estudiado como estrategia para mejorar la eficiencia fotocatalítica de éste ultimo (Zou et al., 2006; Liu et al., 2012). La perlita mediante su estructura microporosa puede remover partículas suspendidas disminuyendo el efecto pantalla en el sistema, además dependiendo del pH en que se encuentre puede adsorber contaminantes orgánicos en la superficie del SiO_2 (Zielińska et al., 2012). Puede crear un sistema de tratamiento efectivo al crear una exposición e interacción directa del catalizador, el contaminante y la fuente de irradiación en la superficie del efluente debido a su baja densidad que le permite flotar (Hosseini et al., 2007; Shavisi et al., 2013). Este soporte tiene un desempeño positivo en el tratamiento fotocatalítico al fungir como adsorbente de distintas contaminantes que pueden interferir en los sitios activos del $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$.

El uso de la técnica de rotación en el recubrimiento resultó en una interacción más íntima entre la perlita y el catalizador, disminuyendo la pérdida de catalizador en el proceso. La implementación de procedimientos más mecanizados y una mayor cantidad de películas delgadas podría ser la mejor opción para aumentar la cantidad de catalizador soportado y por ende mejoramiento de la eficiencia fotocatalítica.

7.2 Evaluación fotocatalítica

7.2.1 Azul de metileno

Los catalizadores soportados que en su momentos pudieron ser evaluados con azul de metileno por su buena adhesión fueron el $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ @vidrio y $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ @fibra en un tratamiento de tipo $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}/\text{Vis}/\text{H}_2\text{O}_2$. El H_2O_2 como coadyuvante es de gran importancia; en distintas artículos se muestra que el H_2O_2 no solo funciona como promotor

de especies oxidantes (Malato et al., 2003; Rincon & Pulgarin 2004) puede generar un complejo en la superficie del TiO_2 ($\text{Ti}^{\text{IV}}\text{-OOH}$) que extiende la foto-actividad a la región de la luz visible (Li et al. 2001).

El $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ @fibra mostró una remoción altamente eficiente (99.6%) en una solución de azul de metileno de 20 ppm, removiendo en 4 horas hasta el 90%, sin embargo la baja fuerza de adhesión del catalizador fue el punto determinante para descartarlo. Mientras tanto el $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ @vidrio en 10 horas removió cantidades hasta del 92.98% del colorante en una relación de 0.155 gramos de catalizador por litro de contaminante a diferencia del $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ @fibra que llegó a realizar el tratamiento con 7.317 g/L. El $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ fue muy estable en la superficie del soporte por esto se continuó su evaluación con muestras de laboratorio de hormonas y DCF.

7.2.2 Tratamiento de productos farmacéuticos y hormonas estrógenas

Los análisis instrumentales planteados en los objetivos de la tesis fueron DQO, COT, GC-MS y ELISA. La deficiencia de esta batería de análisis por la falta de técnicas de bioensayo que complementen el nivel toxicológico de la muestra en estudio fueron las razones por lo que se decidió trabajar solo DQO, COT y agregar espectroscopia UV/Vis. Respecto a las técnicas GC-MS y ELISA más adelante se discute sobre su situación, y avances más recientes en las técnicas de análisis de productos farmacéuticos y hormonas estrógenas.

El tratamiento de contaminantes emergentes como productos farmacéuticos y hormonas estrógenas es un tema muy complejo con dos metas que se complementan para asegurar que el efluente esté libre de estos compuestos: la primera es tener un conjunto de metodologías analíticas y/o ensayos de origen químico, físico y biológico que den resultados concluyentes; la segunda meta es obtener procesos de tratamiento lo suficientemente efectivos para acercarse al máximo al ideal de mineralización total. Cada uno de estos problemas representan un sin fin de propuestas y resultados que no muestran indicios de llegar a un consenso entre los distintos entes involucrados (Kümmerer, 2009).

La evaluación de hormonas tuvo varios inconvenientes, las concentraciones de 20 ppm, una concentración fuera de lo real en los montos que se plantea que presenta la ciudad

de Aguascalientes (Garza, 2010); el segundo problema fue la baja solubilidad en solventes polares de estos compuestos estrógenos (max. 13.3 mg/L). El uso de solventes orgánicos como el metanol interfirió en la evaluación de DQO y COT, la formación de azeótropos con el agua no facilitó su erradicación de la muestra. El análisis de concentraciones menores nos llevaba a falta de sensibilidad de las pruebas utilizadas. Se continuó la evaluación del DCF por su mayor solubilidad en agua.

El tratamiento del DCF se llevó a cabo inicialmente a un tiempo de 2 horas por antecedentes de algunas investigaciones al obtener degradaciones de más del 80% en 2 horas de procesos utilizando catalizadores soportados irradiados con luz solar o UV en contaminantes como Azul de Metileno, Naranja de metilo y una amplia gama de contaminantes emergentes, utilizando concentraciones que van desde las 5ppm hasta 500 ppm (Esparza et al., 2010; Miranda-García et al., 2012; Yu et al. 2006). En nuestro estudio, se descartó el uso del H₂O₂ como promotor se descartó debido a que se observó limitada solubilidad del DCF en presencia de éste e interferencias al encontrarse el máximo de absorción del H₂O₂ en el espectrofotómetro UV/Vis semejante al del DCF.

Al realizar el tratamiento con TiO₂-Fe³⁺ nano-polvos y TiO₂-Fe³⁺@vidrio resultaron en degradaciones negativa del DCF debido a una probable aportación de residuos orgánicos por parte de la goma arábica utilizada en la síntesis que posee compuesto orgánicos (principalmente cadenas ramificadas de polisacárido complejos) (Kuan et al., 2009). Esto no implica que el catalizador no tenga la capacidad de degradar, las interferencias que implican los compuestos orgánicos añadidos por el catalizador y el posible acoplamiento de estos en sitios activos del TiO₂-Fe³⁺ pudo haber causado efectos negativos en la eficiencia de degradación.

La degradación fotocatalítica de los catalizadores dopados y soportados, sintetizados en este proyecto de tesis, se comparó en contra de la actividad del catalizador comercial Degussa P25. Resultó ser eficiente en la degradación del DCF. El TiO₂@FTO/UV/A tuvo el desempeño más bajo, el TiO₂@FTO/UV tuvo un buen desempeño, el uso del P25-Fe³⁺@FTO/Vis logró la mayor eficiencia de degradación; sin embargo debido a que la metodología de dopaje utilizada no hace factible la incrustación del Fe³⁺ en el intersticio de la estructura cristalina del P25, seguramente el desprendimiento

por el pH ácido del medio promovió un proceso híbrido Fenton-fotocatálisis heterogénea, consecuente a un mejor desempeño.

7.2.3 Degradación de DCF con $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ @perlita

La adsorción durante la primera hora fue de 26.4%, después de las 5 horas se removió 17.5% del DCF y al cambiar el pH para desorber el contaminante de la superficie se obtuvo una degradación final de 12.9%. El valor debería ser mayor tomando la siguiente igualdad: *remoción = adsorción + degradación*, teniendo que ser mayor el valor de remoción que el de adsorción de manera normal, las interferencias se mantuvieron aunque fue el catalizador soportado con mejor desempeño.

7.2.4 Desempeño de perlita en el tratamiento fotocatalítico.

La perlita por su composición principalmente de sílice (SiO_2) tiene un desempeño activo en el tratamiento de contaminantes orgánicos, por ejemplo, el DCF entre más ácido sea el medio en que se encuentra es adsorbido por el sílice debido al enlace entre el hidrógeno del grupo silanol (Si-O-H) creado en la superficie del SiO_2 y el grupo carboxílico del DCF ($-\text{COOH}$) (Zielińska et al., 2012), sin olvidar que el umbral de solubilidad del DCF se encuentra en un pH de 4.5 a 4.0 disminuyendo después estrechamente. Como se observó en la isoterma de adsorción, los iones inorgánicos presentes en el agua destilada son adsorbidos en su superficie, de manera semejante en un tratamiento fotocatalítico puede que remueva los iones inorgánicos que afectan la eficiencia del catalizador (Robert & Malato, 2002). Si no es recubierta totalmente la perlita por el catalizador esta puede interactuar en la reacción de manera positiva haciendo más eficiente y fiable el proceso de fotocátalisis.

Se observó en el foto-reactor un decremento importante en el porcentaje de remoción del contaminante al disminuir la concentración inicial. La agitación por burbujeo que se utiliza no promueve de manera efectiva la interacción contaminante-catalizador. Esto es un problema al saber que los contaminantes emergentes de efluentes hospitalarios normalmente se encuentra en concentraciones de μg a ng por litro (Vega & Ramirez, 2012). El sistema podría ser mejorado utilizando difusores de micro-burbujas semejantes a los

utilizados en tratamientos biológicos ya que aplican una agitación más homogénea lo conlleva a un flujo más ordenado de efluente a través del catalizador soportado.

7.3 Prototipo de reactor fotocatalítico

Se planteó el diseño de un reactor fotocatalítico según las necesidades del catalizador, en este caso la perlita. Este reactor tiene entre sus mayores ventajas un diseño sencillo del tipo de foto-reactores solares no concentrados, sin mecanismos avanzados y por ende económico. El sistema tiene ciertas deficiencias con bajas concentraciones de contaminante que podrían solucionarse con un sistema de aireación más especializado, un difusor de micro-burbujas instalado en el fondo del recipiente mejoraría la probabilidad de colisión entre el contaminante y el TiO_2 @perlita en la superficie. Otra manera de mejorar el sistema sería disminuir la altura del recipiente. Sin embargo, para lograr un buen resultado con un reactor fotocatalítico no es necesario realizar arduas investigaciones sobre el diseño de éste, este tema ha sido ampliamente estudiado (Prieto-Rodriguez et al., 2012; Malato et al., 2009) en la actualidad la síntesis de un catalizador eficiente es la piedra angular de un tratamiento fotocatalítico.

7.4 Tratamiento de efluentes hospitalarios

7.4.1 Metodologías de análisis de fármacos en matrices complejas.

En la última década se han llevado a cabo un sin número de estudios de monitoreo específicos de contaminantes con respecto al estudio de su incidencia y distribución en los ambientes acuáticos. La identificación y cuantificación de productos farmacéuticos en matrices complejas o multi-residuos en concentraciones que van desde μg a ng por litro en el medio ambiente requieren de una alta selectividad y sensibilidad. Los efluentes hospitalarios comprenden una matriz compleja de distintos micro-contaminantes con una amplia variedad de propiedades fisicoquímicas que afectan de manera directa su análisis y tratamiento.

Un muestreo mal realizado y análisis de muestras no representativas es generalmente un problema extra en los análisis de calidad de agua que conlleva a resultados

erróneos y conclusiones incorrectas. Dadas las variaciones en las descargas y heterogeneidad de flujo en las PTAR se recomiendan intervalos de muestreo cada 5 minutos o menores para cuantificar apropiadamente las variaciones temporales en el influente de la PTAR, además la estabilidad del analito en la muestra tomada del efluente y la filtración como método de purificación son temas que no se consideran importantes, pese a esto, un mal manejo de la muestra tiene un gran impacto en la preservación del analito en cuestión llevando a resultados falsos. Estas practicas llegan a ser tan relevantes que afectan al punto de obtenerse un resultado negativo entre un influente y el efluente obtenido después de pasar por la PTAR (Ort et al., 2010). Algunas de las consideraciones que se han planteado para la preservación de la muestra es la aplicación de azida de sodio o la acidificación a pH de 1.8, aunque se debe considerar que la acidificación de la muestra puede provocar la partición y/o especiación de algunos componentes entre la fase acuosa o su paso a la fase adsorbida en los sólidos presentes o interaccionar directamente con el analito (Hillebrand et al., 2013; Baker & Kasprzyk-Hordern, 2011). Otra alternativa es enfriar la muestra a -20° C, mostrando ser seguro por al menos un mes para la mayoría de los fármacos (Vanderford et al., 2011) o inmediatamente pre-concentrar con cartuchos de extracción en fase sólida aceptado como la mejor opción (Petrovic, 2014; Garza 2010).

El análisis de efluentes hospitalarios tratados mediante POAs con DQO y COT nos pueden dar información relevante sobre el nivel de mineralización que se ha obtenido después del tratamiento, no obstante, su carácter inespecífico y baja sensibilidad han dejado de lado estas técnicas en los últimos años como métodos de análisis de micro-contaminantes (Fatta-Kassinos et al., 2011). La GC-MS provee buenos resultados en límites de detección bajos de productos farmacéuticos, se puede mejorar su desempeño usándolo en conjunto con un LC-MS/MS, sin embargo el requerimiento de la derivatización de los compuestos dificulta la extensión de su uso (Vazquez-Roig et al., 2013; Garza, 2010) además del costo de los equipos, reactivos y personal con alto nivel de entrenamiento para un uso fiable (Hinteman et al., 2006; Silva et al., 2013). Una alternativa para análisis específicos y sensibilidad a concentraciones bajas es el uso de ELISA, entre sus ventajas esta la sencillez de su uso sin perder sensibilidad, por desgracia las pruebas comerciales son relativamente caras, su reactividad cruzada y su nivel de sensibilidad llega

TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS

a ser un tema que en algunos casos hace dudar de su fiabilidad; no obstante su uso como prueba preliminar o de campo tiene un gran futuro (Hinteman et al., 2006).

De forma ideal, un método para residuos múltiples (RRMM) debe cumplir varios criterios: (i) La preparación de la muestra y preconcentración debe ser lograda en un solo paso aunque los analitos tengan distintas propiedades fisicoquímicas; (ii) los límites de detección y cuantificación deben ser lo suficientemente sensibles para el analito en cuestión; (iii) la detección debe tener una alta especificidad de la sustancia, es decir, fiable; (iv) fácil aplicación para distintas matrices (ej. Agua natural, agua para beber, agua residual, agua de mar, etc.).

En la realidad se presentan las siguientes dificultades: El análisis simultáneo de RRMM con diferentes características fisicoquímicas frecuentemente compromete de forma negativa los parámetros establecidos para la preconcentración de los analitos (cartucho seleccionado, solvente de elusión, pH), separación cromatografía (columna, gradiente de disolvente) y detección de espectrómetro de masas (interferencias y parámetros de operación). La concentración total de analito debe ser obtenida por un análisis directo de toda la muestra (sin filtración) o por determinación separada en la fase filtrada (disuelta) y fase sólida (partículas retenidas), esto debido al error que envuelve el incluir un paso de filtración por la sorción del analito en el material del filtro. Se ha evaluado la filtración de aguas negras con filtro de acetato de celulosa de 0.45 micras y filtros de fibra de vidrio con pérdidas en el análisis de estrógenos E1, E2 y EE2 mayores al 50% (Neale et al., 2009; de Graaff et al., 2011).

Entre los equipos más modernos y con mayor capacidad de analizar muestras multi-residuos en concentraciones de nano-gramos están las cromatografías líquidas acoplada a cuadrupolo o el modo híbrido de espectrómetro de masas con cuadrupolo/trampa de iones lineal operado en una ionización de electro-rociador, siendo el método preferido para éste tipo de contaminantes. El espectrómetro de masas de baja resolución usando un monitoreo de reacción selectivo (MRS) es un método de análisis con algunas limitaciones, mientras el método LC-MS/MS es de fácil uso a comparación de los antes mencionados y bien documentado en su descripción de parámetros de operación e instrumental como lo es la fase móvil, gradientes y MRS (Vazquez-Roig et al., 2013).

7.4.2 Tratamiento fotocatalítico de efluente hospitalario

La aplicación de la fotocatalisis heterogénea en un efluente tiene como problema la presencia de compuestos que merman la eficiencia catalítica del proceso. Los compuestos con efectos negativos que se encuentra en el efluente son: Turbiedad de sólidos suspendidos y iones inorgánicos (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Cl^- , PO_4^{-3}); sin embargo hay discrepancia sobre el efecto de otros iones (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , NO_3^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- y HCO_3^-), en el caso de los metales pesados no tienen efectos adversos, contrario a esto pueden ser removidos durante el tratamiento fotocatalítico (Chong et al., 2010).

El mejor valor de remoción en base a la DQO fue el tratamiento al segundo día con una disminución casi del 10%, mientras en el análisis del COT el primer día obtuvo una remoción del 11.48%. Se esperaban valores de remoción nulos o negativos debido a los compuestos presentes en los efluentes reales que crean interferencias como los iones inorgánicos (alcalinidad, dureza, cloruros, sulfatos) y turbiedad (sólidos disueltos), sin embargo, se obtuvieron en algunos casos porcentajes de remoción iguales que en la degradación del DCF, esto se pudo deber a la perlita, la cual evita en gran medida el efecto de la turbiedad al encontrarse flotando en la superficie, además de adsorber o retener los iones inorgánicos en las superficies no recubiertas con el catalizador, disminuyendo el efecto perjudicial de estos iones. Las diferencias significativas entre las muestras de cada día no se puede atribuir a la diferencia en sus características fisicoquímicas, estas se mantuvieron similares, el problema residió en la falta de control de las variables del proceso fotocatalítico: el catalizador soportado, el flujo y turbulencia del sistema de aireación. Para aumentar el desempeño del reactor es necesario lograr una mejor inmovilización del catalizador en la perlita, controlar las variables para optimizarlas y obtener el mejor desempeño del catalizador y del sistema.

CONCLUSIONES

Se logró inmovilizar el catalizador $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ en soportes con composición química y estructural totalmente diferentes (vidrio y perlita) lo que demuestra que el método de síntesis sol-gel es muy versátil para inmovilizar catalizadores fotocatalíticos, pero sin obtener resultados totalmente satisfactorios. La AFM y SEM resultaron herramientas muy útiles para observar la estructura micro- y nano- del catalizador inmovilizado en la superficie del soporte.

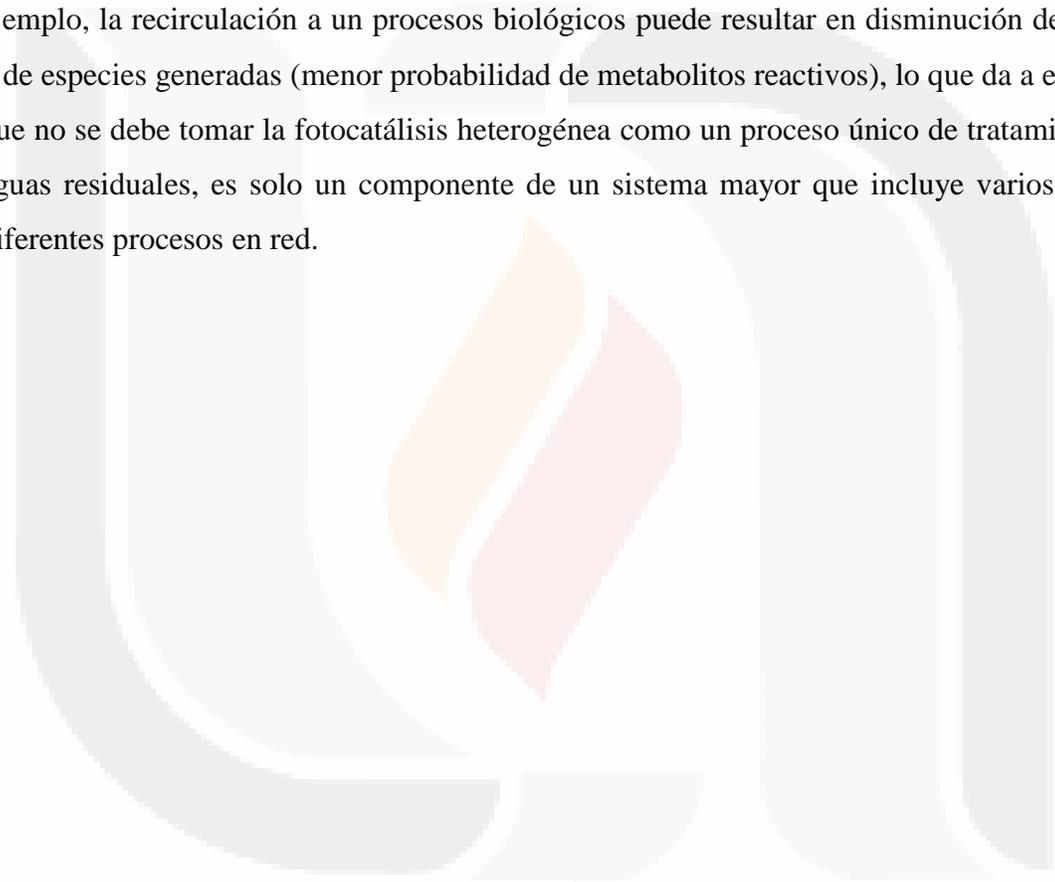
Es necesario trabajar en conjunto con el soporte y la síntesis de nuevos catalizadores para lograr un enlace más íntimo entre estos, de ser posible enlaces químicos que le den una mayor estabilidad al catalizador además de aumentar la eficiencia fotocatalítica. El catalizador soportado que mejor resultó fue el $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ @perlita, el desempeño alcanzado se debió a su porosidad y composición química principalmente de silicio que atribuye beneficios importantes al proceso de fotocatalisis.

La degradación del DCF se llevó a cabo utilizando $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ @perlita/Vis, con metodología de análisis COT y espectroscopia uv/vis, no se utilizó DQO por su falta de sensibilidad. La degradación de hormonas estrógenas no se realizó por su baja solubilidad, y al utilizar solventes orgánicos interferían estos en los métodos de análisis y en el tratamiento fotocatalítico.

El uso de técnicas como DQO y COT son técnicas que son muy poco utilizadas en la actualidad para el análisis de micro-contaminantes, su baja sensibilidad y especificidad no dan resultados suficientes para fiarse de la inocuidad de un cuerpo de agua. Técnicas como GC-MS y ELISA son técnicas más sensibles y con mayor especificidad, sin embargo ya han sido reportada su deficiencia para el análisis de muestras de matrices multiresiduos por lo cual se tiene que hacer un estudio muy incisivo sobre que análisis instrumentales están al alcance y pueden ser adecuados para los retos que representan estos cuerpos de agua contaminados. Los bioensayos pueden ser un apoyo para las técnicas instrumentales.

Finalmente, se logró el diseño de un prototipo de reactor fotocatalítico incorporando el $\text{TiO}_2\text{-Fe}^{3+}$ @perlita como catalizador utilizando luz visible para activarlo, el tratamiento logró degradar DCF en muestras de laboratorio y parte de los compuestos orgánicos

presentes en el efluente real, sin embargo fue poco eficiente. Hay muchas variables involucradas en el tratamiento fotocatalítico que se pueden optimizar. La fotocatalisis heterogénea tiene muchos atributos que lo hace una tecnología ideal para los retos ambientales de la actualidad, el mejoramiento del catalizador inmovilizado debe ser el punto primordial para que esta tecnología sea redituable, no obstante el aprovechamiento de todo el tren de tratamiento en conjunto con la fotocatalisis heterogénea tiene un impacto positivo en la eficiencia de degradación de micro-contaminantes recalcitrantes, por ejemplo, la recirculación a un procesos biológicos puede resultar en disminución de costos y de especies generadas (menor probabilidad de metabolitos reactivos), lo que da a entender que no se debe tomar la fotocatalisis heterogénea como un proceso único de tratamiento de aguas residuales, es solo un componente de un sistema mayor que incluye varios y muy diferentes procesos en red.



BIBLIOGRAFÍA

- Abramovic, B.F., Banic, N.D. & Krstic, J.B., 2013. Degradation of Thiocloprid by ZnO in a Laminar Falling Film Slurry Photocatalytic Reactor.
- Alzamani, M. et al., 2013. Influence of catalyst on structural and morphological properties of TiO₂ nanostructured films prepared by sol-gel on glass. *Progress in Natural Science: Materials International*, 23(1), pp.77–84. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S10022007113000300> [Accessed November 27, 2013].
- Avelar, F. et al., 2011. Water Quality in the State of Aguascalientes and its Effects on the Population's Health Ú. Oswald Spring, ed. *Water Resources in Mexico*, 7, p.13. Available at: <http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-3-642-05432-7> [Accessed November 26, 2013].
- Baker, D.R. & Kasprzyk-Hordern, B., 2011. Critical evaluation of methodology commonly used in sample collection, storage and preparation for the analysis of pharmaceuticals and illicit drugs in surface water and wastewater by solid phase extraction and liquid chromatography-mass spectrometry. *Journal of chromatography. A*, 1218(44), pp.8036–59. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21968350> [Accessed May 23, 2014].
- Bamba, D. et al., 2007. Photocatalytic degradation of the diuron pesticide. *Environmental Chemistry Letters*, 6(3), pp.163–167. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/s10311-007-0118-x> [Accessed January 20, 2014].
- Bloh, J.Z., Dillert, R. & Bahnemann, D.W., 2012. Designing Optimal Metal-Doped Photocatalysts: Correlation between Photocatalytic Activity, Doping Ratio, and Particle Size. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(48), pp.25558–25562. Available at: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp307313z>.
- Brillas, E., Sirés, I. & Oturan, M. a, 2009. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chemical reviews*, 109(12), pp.6570–631. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19839579>.
- Byrne, J.A. et al., 1998. Immobilisation of TiO₂ powder for the treatment of polluted water. , 17(November 1997).
- Chen, P.-J. et al., 2007. Biological assessments of a mixture of endocrine disruptors at environmentally relevant concentrations in water following UV/H₂O₂ oxidation. *The Science of the total*

environment, 376(1-3), pp.18–26. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17307231> [Accessed January 7, 2014].

Chen, X. & Mao, S.S., 2007. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical reviews*, 107(7), pp.2891–959. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17590053>.

Chen, Y. et al., 2009. Platinum-Doped TiO₂ / Magnetic Poly (methyl methacrylate) Microspheres as a Novel Photocatalyst. , pp.7616–7623.

Chong, M.N. et al., 2009. Optimisation of an annular photoreactor process for degradation of Congo Red using a newly synthesized titania impregnated kaolinite nano-photocatalyst. *Separation and Purification Technology*, 67(3), pp.355–363. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586609001439> [Accessed January 12, 2014].

Chong, M.N. et al., 2010. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water research*, 44(10), pp.2997–3027. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20378145> [Accessed November 7, 2013].

Daghrir, R., Drogui, P. & Robert, D., 2013. Modified TiO₂ For Environmental Photocatalytic Applications : A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, pp.3581–3599.

Dai, K., Lu, L. & Dawson, G., 2012. Development of UV-LED/TiO₂ Device and Their Application for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 22(4), pp.1035–1040. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/s11665-012-0344-7> [Accessed November 26, 2013].

Dor, S. et al., 2009. The influence of suspension composition and deposition mode on the electrophoretic deposition of TiO₂ nanoparticle agglomerates. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 342(1-3), pp.70–75. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927775709002167> [Accessed November 22, 2013].

Esparza, P., Borges, M.E., et al., 2010. Photodegradation of dye pollutants using new nanostructured titania supported on volcanic ashes. *Applied Catalysis A: General*, 388(1-2), pp.7–14. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X10005533> [Accessed November 27, 2013].

Esparza, P., Borges, M.E. & Díaz, L., 2010. Studies in a Fixed-Bed Photocatalytic Reactor System Using Natural Materials for Degradation of a Dye Contaminant in Water. *Water, Air, & Soil*

Pollution, 218(1-4), pp.549–555. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/s11270-010-0667-7> [Accessed November 26, 2013].

Farré, M. & Barceló, D., 2003. Toxicity testing of wastewater and sewage sludge by biosensors, bioassays and chemical analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 22(5), pp.299–310. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165993603005041> [Accessed January 10, 2014].

Fatta, D. et al., 2007. Analytical methods for tracing pharmaceutical residues in water and wastewater. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 26(6), pp.515–533. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165993607000362> [Accessed January 10, 2014].

Fatta-Kassinos, D., Vasquez, M.I. & Kümmerer, K., 2011. Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation processes - degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency. *Chemosphere*, 85(5), pp.693–709. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21835425> [Accessed November 8, 2013].

Fernández, A. et al., 1995. Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass , quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification. *Applied Catalysis B: Environmental*, 7, pp.49–63.

Fu, H. et al., 2007. Supporting Information Ultrasound Induced Destruction of Trace Levels of Estrogen Hormones in Aqueous Solutions. *Environmental science & technology*, (1996), pp.1–6.

Fujishima, a, Zhang, X. & Tryk, D., 2008. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, 63(12), pp.515–582. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167572908000757> [Accessed November 8, 2013].

Garza, C., 2010. *Evaluación de la presencia de medicamentos como contaminantes de agua*. Universidad Autónoma de Aguascalientes.

Gaya, U.I. & Abdullah, A.H., 2008. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9(1), pp.1–12. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1389556708000300> [Accessed January 18, 2014].

- Ghosh, J.P., Langford, C.H. & Achari, G., 2008. Characterization of an LED based photoreactor to degrade 4-chlorophenol in an aqueous medium using coumarin (C-343) sensitized TiO₂. *The journal of physical chemistry. A*, 112(41), pp.10310–4. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18798604>.
- Gottschall, N. et al., 2013. Hormones, sterols, and fecal indicator bacteria in groundwater, soil, and subsurface drainage following a high single application of municipal biosolids to a field. *Chemosphere*, 91(3), pp.275–86. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23351486> [Accessed November 26, 2013].
- De Graaff, M.S. et al., 2011. Fate of hormones and pharmaceuticals during combined anaerobic treatment and nitrogen removal by partial nitrification-anammox in vacuum collected black water. *Water research*, 45(1), pp.375–83. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20832097> [Accessed May 24, 2014].
- Guzmán, A.M. et al., 2007. Estudio de las reacciones de hidrólisis y condensación del titanio en presencia de acetilacetona. *Revista de la Academia de las Ciencias Exactas*, 31(121), pp.529–536.
- Habibi, M.H. & Zendejdel, M., 2011. Synthesis and Characterization of Titania Nanoparticles on the Surface of Microporous Perlite Using Sol–Gel Method: Influence of Titania Precursor on Characteristics. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 21(3), pp.634–639. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/s10904-011-9500-z> [Accessed November 27, 2013].
- Hasan, S. et al., 2006. Adsorption of Divalent Cadmium (Cd(II)) from Aqueous Solutions onto Chitosan-Coated Perlite Beads. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(14), pp.5066–5077. Available at: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie0402620>.
- He, S., Lu, C. & Zhang, S., 2011. Facile and efficient route to polyimide-TiO₂ nanocomposite coating onto carbon fiber. *ACS applied materials & interfaces*, 3(12), pp.4744–50. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22081943>.
- Hillebrand, O. et al., 2013. The challenge of sample-stabilisation in the era of multi-residue analytical methods: a practical guideline for the stabilisation of 46 organic micropollutants in aqueous samples. *The Science of the total environment*, 454-455, pp.289–98. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23562683> [Accessed June 9, 2014].

- Hinteman, T. et al., 2006. Field study using two immunoassays for the determination of estradiol and ethinylestradiol in the aquatic environment. *Water research*, 40(12), pp.2287–94. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16766012> [Accessed June 16, 2014].
- Hosseini, S.N. et al., 2007. Immobilization of TiO₂ on perlite granules for photocatalytic degradation of phenol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 74(1-2), pp.53–62. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337307000033> [Accessed November 26, 2013].
- Jamali, A. et al., 2013. A batch LED reactor for the photocatalytic degradation of phenol. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 71, pp.43–50. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0255270113000779> [Accessed November 24, 2013].
- Jiang, J.-Q., Zhou, Z. & Sharma, V.K., 2013. Occurrence, transportation, monitoring and treatment of emerging micro-pollutants in waste water — A review from global views. *Microchemical Journal*, 110, pp.292–300. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0026265X13000829> [Accessed November 26, 2013].
- Johnson, A.C. et al., 2013. Do concentrations of ethinylestradiol, estradiol, and diclofenac in European rivers exceed proposed EU environmental quality standards? *Environmental science & technology*, 47(21), pp.12297–304. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24074201>.
- Khanal, S.K. et al., 2006. Critical Review Fate , Transport , and Biodegradation of Natural Estrogens in the Environment and Engineered Systems. *Environmental science & technology*, 40(21), pp.6537–6546.
- Klavarioti, M., Mantzavinos, D. & Kassinos, D., 2009. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. Review. *Environment international*, 35(2), pp.402–17. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18760478> [Accessed January 9, 2014].
- Koutantou, V. et al., 2013. Solar photocatalytic decomposition of estrogens over immobilized zinc oxide. *Catalysis Today*, 209, pp.66–73. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586112007791> [Accessed March 24, 2014].
- Kralchevska, R. et al., 2013. Photocatalytic degradation of some endocrine disrupting compounds by modified TiO₂ under UV or halogen lamp illumination. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 109(2), pp.355–373. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/s11144-013-0567-0> [Accessed January 6, 2014].

- Kuan, Y.-H. et al., 2009. Effects of ultraviolet irradiation on the physicochemical and functional properties of gum arabic. *Journal of agricultural and food chemistry*, 57(19), pp.9154–9. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19757813> [Accessed May 13, 2014].
- Kümmerer, K., 2008. Pharmaceuticals in the Environment – A Brief Summary. In *Pharmaceuticals in the Environment. Sources, Fate, Effects and Risks*. Berlin, Heidelberg: Springer, pp. 3–21. Available at: http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-540-74664-5_1 [Accessed May 5, 2014].
- Kümmerer, K., 2009. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use--present knowledge and future challenges. *Journal of environmental management*, 90(8), pp.2354–66. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19261375> [Accessed April 28, 2014].
- Lapworth, D.J. et al., 2012. Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)*, 163, pp.287–303. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22306910> [Accessed November 10, 2013].
- Lei, B. et al., 2014. Long-term exposure investigating the estrogenic potency of estriol in Japanese medaka (*Oryzias latipes*). *Comparative biochemistry and physiology. Toxicology & pharmacology : CBP*, 160, pp.86–92. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24230975> [Accessed January 13, 2014].
- Li, J. et al., 2010. Photochemical efficiency of Fe(III)-EDDS complex: OH radical production and 17 β -estradiol degradation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 212(1), pp.1–7. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1010603010000596> [Accessed January 8, 2014].
- Li, X., Chen, C. & Zhao, J., 2001. Mechanism of Photodecomposition of H₂O₂ on TiO₂ Surfaces under Visible Light Irradiation. *Langmuir*, (17), pp.4118–4122.
- Likodimos, V. et al., 2013. Anion-Doped TiO₂ Nanocatalysts for Water Purification under Visible Light. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 10(1021), p.6.
- Litter, M.I. & Navío, J.A., 1996. Photocatalytic properties of iron-doped titania semiconductors. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 98, pp.171–181.
- Liu, Y. et al., 2012. Simulated-sunlight-activated photocatalysis of Methylene Blue using cerium-doped SiO₂/TiO₂ nanostructured fibers. *Journal of Environmental Sciences*, 24(10), pp.1867–1875.

Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1001074211610085> [Accessed November 26, 2013].

Malato, S. et al., 2003. Applied studies in solar photocatalytic detoxification: an overview. *Solar Energy*, 75(4), pp.329–336. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038092X03002809> [Accessed November 20, 2013].

Malato, S. et al., 2009. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147, pp.1–59.

Manríquez, J. & Godínez, L. a., 2007. Tuning the structural, electrical and optical properties of Ti(III)-doped nanocrystalline TiO₂ films by electrophoretic deposition time. *Thin Solid Films*, 515(7-8), pp.3402–3413. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609006013459> [Accessed January 28, 2014].

Matsuzawa, S. et al., 2008. Immobilization of TiO₂ nanoparticles on polymeric substrates by using electrostatic interaction in the aqueous phase. *Applied Catalysis B: Environmental*, 83(1-2), pp.39–45. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337308000544> [Accessed November 26, 2013].

Medina-Ramírez, I. et al., 2014. Synthesis, characterization, photocatalytic evaluation, and toxicity studies of TiO₂–Fe³⁺ nanocatalyst. *Journal of Materials Science*, 49(15), pp.5309–5323. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/s10853-014-8234-z> [Accessed November 22, 2014].

Mehinto, A.C., Hill, E.M. & Tyler, C.R., 2010. Uptake and biological effects of environmentally relevant concentrations of the nonsteroidal anti-inflammatory pharmaceutical diclofenac in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environmental science & technology*, 44(6), pp.2176–82. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20175546>.

Minami, T., 2013. Advanced sol–gel coatings for practical applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 65(1), pp.4–11. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/s10971-011-2572-y> [Accessed November 26, 2013].

Miranda-García, N. et al., 2010. Degradation study of 15 emerging contaminants at low concentration by immobilized TiO₂ in a pilot plant. *Catalysis Today*, 151(1-2), pp.107–113. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092058611000129X> [Accessed November 26, 2013].

- Nakashima, T. et al., 2003. Photocatalytic decomposition of estrogens in aquatic environment by reciprocating immersion of TiO₂-modified polytetrafluoroethylene mesh sheets. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 160(1-2), pp.115–120. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1010603003002296> [Accessed January 8, 2014].
- Nakata, K. et al., 2013. Preparation and photocatalytic activity of robust titania monoliths for water remediation. *ACS applied materials & interfaces*, 5(3), pp.500–4. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23327736>.
- Nakata, K. & Fujishima, A., 2012. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13(3), pp.169–189. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1389556712000421> [Accessed November 7, 2013].
- Natarajan, K. et al., 2011a. Photocatalytic reactor based on UV-LED/TiO₂ coated quartz tube for degradation of dyes. *Chemical Engineering Journal*, 178, pp.40–49. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894711012460> [Accessed December 18, 2013].
- Natarajan, K. et al., 2011b. Photocatalytic reactor based on UV-LED/TiO₂ coated quartz tube for degradation of dyes. *Chemical Engineering Journal*, 178, pp.40–49. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894711012460> [Accessed November 26, 2013].
- Navío, J. et al., 1999. Iron-doped titania semiconductor powders prepared by a sol-gel method . Part I : synthesis and characterization. *Applied Catalysis A*, 177, pp.111–120.
- Neale, P. a., Pronk, W. & Schäfer, A.I., 2009. Influence of pH on Losses of Analyte Estradiol in Sample Prefiltration. *Environmental Engineering Science*, 26(6), pp.1157–1161. Available at: <http://www.liebertonline.com/doi/abs/10.1089/ees.2008.0291> [Accessed June 10, 2014].
- Ohno, T. et al., 2008. Development of metal cation compound-loaded S-doped TiO₂ photocatalysts having a rutile phase under visible light. *Applied Catalysis A: General*, 349(1-2), pp.70–75. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X08004365> [Accessed February 12, 2014].
- Oller, I., Malato, S. & Sánchez-Pérez, J. a, 2011. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination--a review. *The Science of the total environment*, 409(20), pp.4141–66. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20956012> [Accessed November 12, 2013].

- Ort, C. et al., 2010. Sampling for PPCPs in wastewater systems: comparison of different sampling modes and optimization strategies. *Environmental science & technology*, 44(16), pp.6289–96. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20704228>.
- Pedrouzo, M. et al., 2010. Presence of Pharmaceuticals and Hormones in Waters from Sewage Treatment Plants. *Water, Air, & Soil Pollution*, 217(1-4), pp.267–281. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/s11270-010-0585-8> [Accessed November 26, 2013].
- Pérez-Estrada, L. a et al., 2005. Photo-fenton degradation of diclofenac: identification of main intermediates and degradation pathway. *Environmental science & technology*, 39(21), pp.8300–6. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16294867>.
- Petrovic, M., 2014. Methodological challenges of multi-residue analysis of pharmaceuticals in environmental samples. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 1, pp.e25–e33. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214158813000056> [Accessed June 8, 2014].
- Prieto-Rodriguez, L. et al., 2012. Optimization of mild solar TiO₂ photocatalysis as a tertiary treatment for municipal wastewater treatment plant effluents. *Applied Catalysis B: Environmental*, 128, pp.119–125. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337312001579> [Accessed November 25, 2013].
- Pulido Melián, E. et al., 2009. ZnO activation by using activated carbon as a support: Characterisation and photoreactivity. *Applied Catalysis A: General*, 364(1-2), pp.174–181. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X09003858> [Accessed November 27, 2013].
- Rincon, A.-G. & Pulgarin, C., 2004. Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H₂O₂ on E. coli K12 photocatalytic inactivation by TiO₂ Implications in solar water disinfection. *Applied Catalysis B: Environmental*, 51(4), pp.283–302. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337304001663> [Accessed January 18, 2014].
- Rizzo, L., 2011. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. *Water research*, 45(15), pp.4311–40. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21722938> [Accessed November 20, 2013].
- Robert, D. & Malato, S., 2002. Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification. *The Science of the total environment*, 291(1-3), pp.85–97. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12150445>.

- Rosenfeldt, E.J. et al., 2007. Destruction of estrogenic activity in water using UV advanced oxidation. *The Science of the total environment*, 377(1), pp.105–13. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17346782> [Accessed January 5, 2014].
- Sarasidis, V.C. et al., 2014. Investigation of diclofenac degradation in a continuous photo-catalytic membrane reactor . Influence of operating parameters. *CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL*, 239, pp.299–311. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.026>.
- Shan, A.Y., Ghazi, T.I.M. & Rashid, S.A., 2010. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. *Applied Catalysis A: General*, 389(1-2), pp.1–8. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X10006344> [Accessed December 18, 2013].
- Shavisi, Y. et al., 2013. Application of TiO₂/perlite photocatalysis for degradation of ammonia in wastewater. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(1), pp.278–283. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1226086X1300141X> [Accessed November 27, 2013].
- Shen, C. et al., 2012. Facile synthesis and photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles supported on porous glass beads. *Chemical Engineering Journal*, 209, pp.478–485. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894712010984> [Accessed November 27, 2013].
- Shen, C. et al., 2012. Preparation and ion exchange properties of egg-shell glass beads with different surface morphologies. *Particuology*, 10(3), pp.317–326. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S167420011200003X> [Accessed November 27, 2013].
- Shi, J., 2009. Preparation of Fe(III) and Ho(III) co-doped TiO₂ films loaded on activated carbon fibers and their photocatalytic activities. *Chemical Engineering Journal*, 151(1-3), pp.241–246. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894709001685> [Accessed November 27, 2013].
- Shin, H.-J. et al., 2009. Degradation of Cochlostinium polykrikoides using photocatalytic reactor with TiO₂-coated alumina. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 14(4), pp.531–535. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/s12257-009-0048-5> [Accessed November 26, 2013].
- Silva, C.P. et al., 2013. Development of ELISA methodologies for the direct determination of 17 β -estradiol and 17 α -ethinylestradiol in complex aqueous matrices. *Journal of environmental management*, 124, pp.121–7. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23660506> [Accessed June 10, 2014].

- Sirés, I. & Brillas, E., 2012. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: a review. *Environment international*, 40, pp.212–29. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21862133> [Accessed November 17, 2013].
- Toor, A.P. et al., 2006. Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO₂ in a shallow pond slurry reactor. *Dyes and Pigments*, 68(1), pp.53–60. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0143720805000136> [Accessed January 12, 2014].
- Vanderford, B.J. et al., 2011. Assessment of sample preservation techniques for pharmaceuticals, personal care products, and steroids in surface and drinking water. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 399(6), pp.2227–34. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21225251> [Accessed June 9, 2014].
- Vazquez-Roig, P., Blasco, C. & Picó, Y., 2013. Advances in the analysis of legal and illegal drugs in the aquatic environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 50, pp.65–77. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165993613001179> [Accessed May 29, 2014].
- Vega, A. & Ramirez, D., 2012. Contaminantes Emergentes y Tecnologías de Remoción en Aguas Residuales. *Ideas CONCYTEG*, 90, p.70.
- Wahl, A. & Augustynski, J., 1998. Charge Carrier Transport in Nanostructured Anatase TiO₂ Films Assisted by the Self-Doping of Nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B*, 5647(98), pp.7820–7828.
- Xu, Y. & Langford, C.H., 1997. Photoactivity of Titanium Dioxide Supported on MCM41, Zeolite X, and Zeolite Y. , 5647(96), pp.3115–3121.
- Xu, Y. & Langford, C.H., 2000. Variation of Langmuir adsorption constant determined for TiO₂ - photocatalyzed degradation of acetophenone under different light intensity. , 133, pp.67–71.
- Yan, G. et al., 2005. Enhanced catalase synthesis by a novel combined system of photocatalytic reactor and fermentor. *Biotechnology letters*, 27(10), pp.683–7. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16049734> [Accessed November 26, 2013].
- Yáñez, E., 2012. *Tratamiento terciario de efluentes acuosos hospitalarios*. Universidad Autónoma de Aguascalientes.

- Yu, H. et al., 2013. Degradation of diclofenac by advanced oxidation and reduction processes: kinetic studies, degradation pathways and toxicity assessments. *Water research*, 47(5), pp.1909–18. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23384514> [Accessed March 20, 2014].
- Yu, J.C. et al., 2003. Photocatalytic activity, antibacterial effect, and photoinduced hydrophilicity of TiO₂ films coated on a stainless steel substrate. *Environmental science & technology*, 37(10), pp.2296–301. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12785540>.
- Zalazar, C.S. & Satuf, M.L., 2008. Comparison of H₂O₂ / UV and Heterogeneous Photocatalytic Processes for the Degradation of Dichloroacetic Acid In Water. *Environmental science & technology*, 42(16), pp.6198–6204.
- Zeng, J. et al., 2010. TiO₂ Immobilized in Cellulose Matrix for Photocatalytic Degradation of Phenol under Weak UV Light Irradiation. *Journal of Physical Chemistry B*, pp.7806–7811.
- Zhang, Y. & Zhou, J.L., 2008. Occurrence and removal of endocrine disrupting chemicals in wastewater. *Chemosphere*, 73(5), pp.848–53. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18667225> [Accessed January 7, 2014].
- Zhao, Y., Hu, I. & Jin, W., 2008. Transformation of oxidation products and reduction of estrogenic activity of 17beta-estradiol by a heterogeneous photo-Fenton reaction. *Environmental science & technology*, 42(14), pp.5277–84. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18754381>.
- Zielińska, K. et al., 2012. Speciation analysis of aqueous nanoparticulate diclofenac complexes by solid-phase microextraction. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 28(41), pp.14672–80. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22989313>.
- Zou, L. et al., 2006. Removal of VOCs by photocatalysis process using adsorption enhanced TiO₂-SiO₂ catalyst. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 45(11), pp.959–964. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0255270106000584> [Accessed November 20, 2013].