



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA**  
**INGENIERIA EN ENERGIA – FUENTES RENOVABLES**

**USO DE COLECTORES SOLARES PARA LA REMOCIÓN FOTOCATALÍTICA DE  
DISRUPTORES ENDOCRINOS PRESENTES EN AGUA CONTAMINADA**

**TESIS**  
**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:**  
**DOCTOR EN INGENIERÍA**

**PRESENTA:**  
**JULIO CÉSAR MORALES MEJÍA**

**TUTOR PRINCIPAL**  
**RAFAEL ALMANZA SALGADO, INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM**  
**COMITÉ TUTORAL**  
**IVAN GALILEO MARTÍNEZ CIENFUEGOS, F. DE INGENIERIA, UAEMEX**  
**MARISA MAZARI HIRIART, INSTITUTO DE ECOLOGÍA, UNAM**  
**DAVID MORILLÓN GÁLVEZ, INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM**  
**MARÍA TERESA ORTA LEDESMA, INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM**

**MÉXICO, D. F. MARZO DE 2014**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: DAVID MORILLÓN GÁLVEZ

Secretario: RAFAEL ALMANZA SALGADO

Vocal: MARÍA TERESA ORTA LEDESMA

1<sup>er</sup>. Suplente: MARISA MAZARI HIRIART

2<sup>do</sup>. Suplente: IVÁN GALILEO MARTÍNEZ CIENFUEGOS

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: PLANTA SOLAR DEL INSTITUTO DE INGENIERÍA DE LA UNAM Y LABORATORIO DE ENERGÍAS RENOVABLES DEL INSTITUTO DE INGENIERIA DE LA UNAM.

**TUTOR DE TESIS:**

RAFAEL ALMANZA SALGADO

-----  
**FIRMA**

## DEDICATORIAS

A mí amada **Lilia** y a mi hijo **Julio Alberto**. Son mi razón en todo lo que hago.

A **mi familia**, su sola presencia me da fortaleza.

A **mis padres**, estoy aquí debido a su gran labor como papás y como amigos.

A **Rafael Almanza**, inigualable ser humano, físico, ingeniero, investigador y amigo.

## AGRADECIMIENTOS

A **Rafael Almanza**, por la dirección de mi trabajo, por darme la libertad de tomar decisiones importantes, por el apoyo y la confianza depositados en mí en todo momento, por las incontables oportunidades de aprendizaje y crecimiento que me ha brindado en estos años y, lo más importante, por regalarme su amistad.

A mi **comité tutorial conformado por David Morillón Gálvez, Rafael Almanza Salgado, Maria Teresa Orta Ledesma, Marisa Mazari Hiriart e Iván Galileo Martínez Cienfuegos**, por la importante asesoría y disposición de apoyo a lo largo del avance de mi tesis.

A **Marisa Mazari** por su muy sincero interés en el desarrollo de mi tesis y el seguirla paso a paso.

A **mi familia** por su apoyo incondicional en esta etapa de mi vida: en particular, a mi amada Lilia, a mi pequeño Julio Alberto, a Isabel y Heriberto, a Luis Ángel y Ana, a Ramón y Eulalia, a Hugo, Juan Carlos, René, Aurora, Edith por su gran apoyo de siempre, pero más en los días difíciles.

A **mis amigos** del Instituto en esta etapa de mi vida, llena de retos: Perla Patricia, Rigoberto, David, Angélica, Fabiola, Sandra, Lucero, Bernd, Alma Linda, Julio Alberto Medina, Ceferino Figueroa, Christian e Idalia. Gracias por compartir su estadía, consejos, información y hasta las galletas y el café al escribir las tesis.

A **Soledad Lucario, Guadalupe Urquiza, Pedro Muñiz, Victoria Navarrete<sup>†</sup>, Víctor Salgado** y a todo el **personal de la Mesa Vibradora y Planta Solar**.

A **Filiberto Gutiérrez**, por sus incontables contribuciones al desarrollo del reactor y del experimento, dándole a veces otro rumbo a mis travesuras y aventuras en la Planta Solar.

A **Luis Flores Morales** y al **Taller de Materiales de la Facultad de Ciencias de la UNAM**, por el apoyo en la realización de diversas Microscopias de Fuerza Atómica para caracterizar diversas películas de TiO<sub>2</sub>.

A **Juan Carlos Cheang** por su apoyo en la caracterización de películas de TiO<sub>2</sub> por RBS en el **Instituto de Física de la UNAM**.

A **Omar Novelo** en el **IIM** por los estudios de SEM y EDS de mis películas y las de mis tesis.

A **Lauro Santiago Cruz**, quien siempre tuvo una gran disposición para apoyarme en la instrumentación de los sistemas de fotocatalisis que implementamos.

A **Leticia Fernández**, del Laboratorio de Difracción de Rayos X de FES Cuautitlán, por la determinación de difractogramas de mis películas.

Al personal del Instituto de Ingeniería de la UNAM, en los talleres mecánico y de carpintería, así como a la parte académica y administrativa del Instituto.

A **CONACYT** por la beca recibida a lo largo de mi trabajo doctoral.

A la **UNAM**, a la Coordinación del Posgrado en Ingeniería y al Instituto de Ingeniería por recibirme en sus instalaciones y por las becas de DGAPA (PAPIIT) y del PBII durante mis últimos días de elaboración de mi tesis.

Al **ICyT del D.F**, proyecto **PICSO11-13**.

**Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM, proyectos IN107913, Remediación de efluentes no-biodegradables contaminados con sustancias “light” mediante procesos solares avanzados de oxidación fotoquímica e IN102708 Desintoxicación solar de aguas contaminadas a gran escala en la planta solar mediante el uso de sonogeles. Agradezco a la DGAPA-UNAM la beca recibida durante la terminación de mi tesis.**

*“Dime y lo olvido, enséñame y lo recuerdo, involúcrame y lo aprendo”*

*Benjamin Franklin*

## **RESUMEN**

En esta investigación doctoral se realizaron desarrollos de tecnología solar de oxidación fotocatalítica: reactores planos, reactores hemisféricos, reactores tipo balsa y reactores tipo concentrador de parábola compuesta (CPC).

Para obtener parámetros de eficiencia y de cinética al probar estos desarrollos se usaron mediciones de irradiancia solar UVA global sobre una superficie horizontal y se trató de usar un modelo clásico para obtener las correspondientes fracciones de directa y difusa sobre una superficie inclinada (los fotoreactores), determinándose, mediante mediciones experimentales, que dicho modelo no es exacto para la Ciudad de México durante el invierno y que la expresión para la determinación de  $k_t$  basado en  $k_{UV}$  deberá modificarse para esta ubicación.

En estos fotorreactores se verificó la factibilidad del uso de la irradiancia UVA para impulsar las reacciones fotoquímicas implicadas en el tratamiento de efluentes acuosos contaminados con disruptores endócrinos. Estos desarrollos fueron eficientes y, en general, de manufactura simple y de bajo costo. Como un aspecto importante, se establece que a partir del presente trabajo se obtiene una propuesta de un fotorreactor en la que la circulación del agua bajo tratamiento se dió únicamente mediante efecto termosifónico.

En el desarrollo de estos reactores se efectuaron recubrimientos de  $TiO_2$  sobre vidrios, con métodos muy variados: desde adhesivo epóxico hasta el proceso sol – gel, basado en isopropóxido de titanio. Este método permitió tener películas gruesas y porosas, controlando espesor y fase cristalina predominante de manera simple.

Los reactores tipo balsa y los tipo CPC con  $RC_g = 1.25$  fueron los más eficientes en la eliminación fotocatalítica de Azul de Metileno y de Resorcinol. Esto se demostró mediante experimentos bajo condiciones diferentes de irradiancia UVA (solar y de lámparas), de pH, de concentración inicial, de presencia de agentes oxidantes y de condiciones de sinterizado de las películas. En este proceso, se manejaron datos de irradiancia UVA horizontal y se usaron para estimar aquella sobre los reactores (inclinados  $19.4^\circ$  con respecto a la horizontal) mediante modelos basados en el índice de transparencia  $k_t$ .

Se analizó también la estructura microscópica y se realizó un análisis elemental de las películas de  $TiO_2$  depositadas mediante sol – gel. Además, se analizó la fase cristalina mediante XRD. Se encontró que las películas de Titania fueron de partículas nanométricas y en fases rutilo y anatasa, lo cual es coherente con la actividad que todas ellas exhibieron en la oxidación por fotocatalisis de moléculas orgánicas.

Se determinó también el efecto de la fotólisis y de la adsorción en la remoción de Resorcinol en los reactores fotocatalíticos, determinando que esta molécula sí se afecta por estos procesos. De manera paralela, se formaron recursos humanos en el área energética y ambiental, y se presentaron avances en congresos nacionales e internacionales. Además, se publicaron 4 artículos derivados de la presente investigación en revistas internacionales.



*“A good beginning makes a good ending”*

*Louis L'Amour,*

## **ABSTRACT**

Some developments on solar technology for photocatalytic oxidations were done for this PhD research: flat-plate, hemispherical shaped, pond collector and compound parabolic collector (CPC) reactors were proposed.

In order to obtain efficiency and kinetics parameters while testing these technologies, solar UVA irradiance on horizontal surface measurements were used, and a classical mathematical model was proposed to be used for determining direct and diffuse irradiances on tilted surfaces (the photoreactors). It was determined, on the basis of experimental measurements that the classical model used is not accurate during Mexico City's winter and it allows to the author to say that the expression for calculating  $k_t$  on the basis of  $k_{UV}$  should be modified for this location.

With these photoreactors it was verified the feasibility of using UVA irradiance to impulse photochemical reactions that are needed for the remediation of polluted aqueous effluents that contain endocrine disrupting compounds. These developments were efficient and, generally speaking, of easy and cheap manufacture. As an important aspect it is stated that, on the basis of this work, a technological proposal of photoreactor where treating water circulates inside only due to thermo siphon effect.

For developing these reactors, films of  $TiO_2$  were applied on glasses, using such methods as epoxy glues and sol – gel sintering (based on titanium iso propoxide). This last method allowed to get thick and porous films, giving the possibility of easily controlling thickness and crystalline phases.

Pond and CPC reactors ( $RC_g = 1.25$ ) were the most efficient on removing Methylene blue and Resorcinol either with sun or UVA lamps as a radiation sources. This was demonstrated by several tests under controlled parameters as initial pH value, initial concentration, oxidants and sintering conditions of the films. In these tests, radiation and weather data were also used in order to estimate the tilted UVA irradiance over photocatalytic reactors ( $19.4^\circ$ ) with a model based on transparency index  $k_t$ .

Microscopic structure and elementary composition were also studied for the films that were sintered by sol – gel process. In addition, a crystalline structure study was performed by XRD. These tests indicate that the films here developed are made up of nanosized and rutile – anatase particles, what is consistent with the results that show the activity of the titania films in oxidation of organic molecules.

It was also determined the effect of photolysis and adsorption on the removal of Resorcinol inside the photocatalytic reactors, concluding that these processes affect the removal. Paralleled, Human resources were formed on energetic and environmental areas; results were presented on national and international congresses and the results were published with 4 articles in international scientific publications.

## ÍNDICE

	Página
<b>RESUMEN</b>	1
<b>ABSTRACT</b>	3
<b>ÍNDICE</b>	5
Lista de términos	8
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	11
<b>2. OBJETIVOS</b>	14
<b>3. ANTECEDENTES</b>	15
3.1 Energía solar	15
3.1.1 Definiciones importantes	17
3.1.2 Radiación solar ultravioleta	21
3.1.3 Irradiancia sobre superficies inclinadas	22
3.2 El agua	23
3.2.1 Ciclo hidrológico y disponibilidad del agua	23
3.2.2 Contaminación antropogénica del agua	26
3.3 Contaminantes del agua	28
3.3.1 Contaminantes químicos	28
3.3.2 Contaminantes físicos	31
3.3.3 Contaminantes microbiológicos	31
3.4 Disruptores endócrinos	31
3.4.1 Presencia en agua y agua residual	35
3.4.2 Resorcinol	38
3.5 Legislación mexicana relacionada con la calidad del agua	41
3.6 Tratamiento de aguas residuales y su situación en México	41
3.6.1 Tratamiento primario	42
3.6.2 Tratamiento primario avanzado	44
3.6.3 Tratamiento secundario	44
3.6.4 Tratamiento terciario	46
3.7 Fotocatálisis heterogénea solar	47
3.7.1 Mecanismo y cinética	49
3.7.2 Formas integrales de la cinética basadas en el modelo de Langmuir – Hinshelwood.	52
3.7.3 Formas diferenciales gráficas de las expresiones propuestas: tasas de reacción iniciales	58

3.7.4	Parámetros de importancia en fotocatalísis heterogénea	63
3.7.5	Reactores fotocatalíticos	67
3.8	Reactores fotocatalíticos basados en colectores planos	69
3.9	Reactores fotocatalíticos basados en colectores de parábola compuesta	70
3.9.1	Diseño geométrico (u óptico) de los perfiles tipo CPC	71
3.9.2	Materiales de construcción	74
3.10	Circulación de agua por efecto termosifónico	78
<b>4.</b>	<b>METODOLOGÍA</b>	<b>81</b>
4.1	Planteamiento general	81
4.2	Variables de operación y de respuesta	81
4.3	Trabajo experimental	84
4.3.1	Reactores fotocatalíticos: Diseño conceptual, construcción, caracterización básica y puesta en marcha.	84
4.3.2	Catalizador: Selección del catalizador, selección del precursor y condiciones de sinterizado, elaboración de películas de TiO <sub>2</sub> , caracterización de catalizador y películas.	92
4.3.3	Contaminante orgánico de preocupación emergente: selección, calibración, calibración de subproductos para el contaminante seleccionado.	96
4.3.4	Irradiancia Ultravioleta A: Selección de fuentes, medición y caracterización, modelado.	97
4.3.5	Fotoquímica y procesos relacionados.	97
4.3.6	Publicación de resultados en revistas, congresos y libros.	101
4.3.7	Formación de capital humano	101
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>102</b>
5.1	Reactores fotocatalíticos basados en colectores planos	102
5.2	Reactores tipo balsa	111
5.3	Reactor fotocatalítico basado en colectores hemisféricos	112
5.4	Reactor fotocatalítico solar energéticamente autónomo basado en colectores de parábola compuesta (CPC) de baja concentración	114
5.5	Catalizador: Selección del catalizador, selección del precursor y condiciones de sinterizado, elaboración de películas de TiO <sub>2</sub> , caracterización de catalizador y películas.	119
5.5.1	Espectrofotometría UV – Visible de películas de SiO <sub>2</sub> y TiO <sub>2</sub> .	119
5.5.2	Espectroscopia RAMAN (RAMAN)	122
5.5.3	Espectroscopia de retro-dispersión de Rutherford (RBS)	124
5.5.4	Microscopia de fuerza atómica (AFM)	128
5.5.5	Difracción de rayos X (XRD)	131

5.5.6 Microscopia de barrido electrónico de emisión de campo (FESEM) y Microscopia óptica.	134
5.5.7 Espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS)	139
5.6 Contaminante orgánico de preocupación emergente: selección, calibración y subproductos para el contaminante seleccionado	142
5.7 Irradiancia Ultravioleta A: Selección de fuentes, medición y caracterización y modelado	144
5.8 Fotoquímica y procesos relacionados	155
5.8.1 Fotoquímica con lámpara UVA de 160W. Azul de Metileno.	155
5.8.2 Fotoquímica con lámpara UVA de 160 W. Carbamazepina.	165
5.8.3 Fotoquímica con lámpara UVA de 160 W. Resorcinol.	166
5.8.4 Fotoquímica con simulador solar. Azul de Metileno.	168
5.8.5 Fotoquímica con simulador solar. Resorcinol.	172
5.8.6 Fotoquímica solar en reactores tipo balsa. Azul de Metileno.	176
5.8.7 Fotoquímica solar en reactores tipo balsa. Resorcinol.	178
5.8.8 Fotoquímica solar en reactor plano. Resorcinol.	181
5.8.9 Fotoquímica solar en reactores hemisféricos. Resorcinol.	182
5.8.10 Fotoquímica en reactor fotocatalítico tipo CPC. Resorcinol.	184
5.9 Publicación de resultados en revistas, congresos y libros.	191
5.10 Formación de capital humano con tópicos derivados de este trabajo doctoral.	191
<b>CONCLUSIONES</b>	193
<b>RECOMENDACIONES</b>	196
<b>REFERENCIAS</b>	198

## LISTA DE TÉRMINOS

### Unidades

<b>Símbolo</b>	<b>Significado</b>
In	Pulgada (s)
J	Joules o Julios
K	Grados Kelvin de temperatura
kW	Kilo Watts
nm	Nanómetros
UVA	Ultravioleta A
UVB	Ultravioleta B
UVC	Ultravioleta C
W	Watts o Vatios

### Varios

<b>Símbolo</b>	<b>Significado</b>
$2\theta_a$	Ángulo de aceptación
Abs	Absorbancia
AFM	Microscopia de fuerza atómica
AM	Masa de aire
C	Velocidad de la luz
$C_A$	Concentración de la especie A
$C_{A0}$	Concentración inicial de la especie A
$C_o$	Concentración inicial de un contaminantes en agua
CONAGUA	Comisión Nacional del Agua
COT	Carbono orgánico total
$C_p$	Capacidad calorífica a presión constante
CPC	Colector de parábola compuesta
$C_s$	Constante solar, $1,360.8 \pm 0.5$ W/m
D	Diámetro de partícula
DBO	Demanda bioquímica de oxígeno
DE	Disruptor endócrino
DQO	Demanda química de oxígeno
E	Ecuación del tiempo
$E_{acc}$	Energía UVA recibida por el colector/reactor
EEA	European Environmental Association
$E_g, E_{gap}$	Energía de banda prohibida de un fotocatalizador
$E_r$	Energía radiante
$E_\lambda$	Energía acumulada hasta la longitud de onda $\lambda$
FESEM	Microscopia de barrido electrónico de emisión de campo
$f_\lambda$	Función normalizada de la irradiancia
G	Irradiancia solar (con subíndices UV: ultravioleta; g: global; b: directa; d: difusa)
$G_\lambda$	Irradiancia solar espectral a la longitud de onda $\lambda$
H	Insolación
h	Constante de Planck
h, $\omega$	Ángulo horario
IR	Infrarrojo
$I_{UV}$	Índice UV

k	Constante cinética
K	Constante de adsorción
k	Constante de Scherrer
$k_{app}$	Constante cinética de pseudo primero orden, basada en tiempo de reacción
$k_{app}'$	Constante cinética de pseudo primer orden, basada en $E_{acc}$ .
$K_t$ ó $K_{Gd,m}$	Índice de transparencia atmosférica
$k_{UV}$	Índice de transparencia atmosférica para la radiación UV
$L_{loc}$	Longitud del lugar
$L_{st}$	Longitud estándar
m	Masa
NOM	Norma oficial Mexicana
$N_{UV}$	Número de fotones en el rango UV
$N_\lambda$	Número de fotones a la longitud de onda $\lambda$
OH-	Ión hidroxilo
OH·	Radical libre hidroxilo
PEG	Poliétilen glicol
pH	Potencial de hidrógeno.
POA	Proceso de oxidación avanzada
PTC	Colector/concentrador cilindro-parabólico
PVC	Cloruro de polivinilo
q	Calor
Q	Energía
$Q_{UV}$	Dosis de radiación UV sobre un reactor fotocatalítico, Joules/L
QY	Eficiencia cuántica instantánea
$QY_{app}$	Eficiencia cuántica instantánea aparente
r	Tasa de reacción fotocatalítica
$r'_o$	Tasa de reacción inicial experimental basada en $E_{acc}$
RAFA	Reactor anaerobio de flujo ascendente
$R_b$	Cociente de la Irradiancia solar directa sobre un colector inclinado con respecto a la incidente sobre un colector horizontal
RBS	Espectroscopia de retrodispersión de Rutherford
RC	Relación de concentración en dispositivos solares (subíndice o: óptica y g: geométrica, e: efectiva)
$r_o$	Tasa de reacción inicial basada en el tiempo de reacción t
SEMARNAT	Secretaría de medioambiente y recursos naturales
T	Temperatura (subíndices f: fluido y amb: ambiente)
TEOS	Tetra etil orto silicato
$TiO_2$	Dióxido de titanio
$t_s$	Tiempo entre la salida y la puesta del sol, horas
UASB	Upflow anaerobic sludge blanket, reactor
USEPA	United States Environmental Protection Agency
UV-vis	Espectroscopia ultravioleta – visible
WHO	World Health Organization
x, y	Coordenadas
XRD	Difracción de rayos X

$\alpha$	Coeficiente de absorción
$\alpha_s$	Ángulo de altitud solar
$\beta$	Ancho de pico en difractogramas
$\beta$	Pendiente de un colector con respecto a la horizontal
$\gamma$	Ángulo Azimut de superficie
$\delta$	Declinación
$\Delta E$	Diferencias entre las energía recibidas por un colector CPC y uno plano
$\theta$	Posición del pico en un difractograma
$\theta$	Ángulo de incidencia
$\theta$	Fracción de cobertura del catalizador por el contaminante
$\theta_z$	Ángulo zenit
$\lambda$	Longitud de onda
$\tau$	Conversión en una reacción química
$\nu$	Frecuencia
$\Phi$	Latitud del lugar
$\varphi$	Flux fotónico eficientemente absorbido por el catalizador
$\Psi, \gamma_s$	Ángulo Azimut solar
$\omega_s$	Ángulo horario de la salida del sol en radianes
$\Gamma$	Ángulo diario



*“La oxidación por falta de uso gasta mucho más las herramientas que el propio trabajo”*

*Benjamin Franklin*

## **1. INTRODUCCIÓN**

El presente trabajo doctoral interdisciplinario para obtener el grado de Doctor en Ingeniería en Energía está centrado en el área energética con el uso de irradiancia solar para fines medioambientales e hidráulicos. En este sentido, se desarrolló la propuesta de reactor solar fotocatalítico en la que la irradiancia UVA solar puede ser usada para tratar agua contaminada, de manera paralela a que la irradiancia global aporta la energía necesaria para que el agua bajo tratamiento circule a lo largo de los reactores y sin la necesidad de un sistema de bombeo convencional. Así, como aportación principal de este proyecto al campo energético se tiene el que el reactor demostró la factibilidad de la aplicar de manera simultánea las fracciones ultravioleta A y visible de la irradiancia solar en un sistema tanto fotoquímico como fototérmico y con ello realizar exitosamente la oxidación de contaminantes por fotocatálisis y la circulación del agua en el fotorreactor, considerando como criterio fundamental de diseño para un concentrador tipo CPC en el que la temperatura dentro del sistema no debería ser demasiado alta como para desorber los contaminantes, pero sí lo suficiente como para generar el gradiente térmico entre el tanque de almacenamiento y el reactor, y entonces se lograra la circulación sostenida del agua; en este trabajo se propone una relación de concentración óptica del colector baja, tal que se logró esta meta (relación de concentración y diseño que, desde luego, han de ser optimados); además, se verificó que los modelos de estimación de la irradiancia UVA directa y difusa sobre una superficie inclinada deben ser optimados para que represente la situación de México, mediante la correcta determinación de  $k_t$  a partir de  $k_{UV}$ . Así, se obtuvo que en la determinación de la dosis de energía UVA sobre los colectores debe considerarse la corrección por su inclinación sobre la horizontal y que el error al no corregirla puede ser importante. En otro trabajo de investigación deberá obtenerse una correlación

experimental de las irradiancias sobre superficies inclinadas y horizontales válida para la Ciudad de México durante todo el año.

Otra aportación al área energética de este trabajo fue el poder proponer vidrios sódico-cálcicos de baja transmitancia en la región UVA para conformar fotorreactores de tipo balsa, lo cual reduciría de manera importante el costo fijo de estos sistemas.

Además de lo anterior, se consideró el tratamiento de agua con contaminantes denominados de preocupación emergente para ejemplificar la utilidad medioambiental del recurso solar manejado en los reactores para eliminar moléculas de baja biodegradabilidad y evitar su presencia tanto en aguas residuales tratadas como en aguas para uso y consumo humanos. Al respecto, se propuso al Resorcinol como un contaminante modelo debido a que es una molécula aromática ampliamente usada en la vida cotidiana, se ha encontrado en aguas residuales y naturales, es altamente soluble en agua y a que se ha enlistado como un disruptor endócrino.

Dentro de las posibles opciones de uso de energía solar en procesos fotoquímicos, se tienen procesos como Foto Fenton, Fotólisis, Termólisis, Fotocatálisis heterogénea, sono-fotocatálisis, etc. Se escogió fotocatalisis heterogénea debido al control en el proceso, la facilidad y bajo costo en la obtención del catalizador y a los resultados donde se indica que ha sido eficiente en un importante número de experimentos y de aplicaciones de desintoxicación de aguas a nivel piloto.

Así, en el presente trabajo se aborda en el primer capítulo un panorama general sobre los recursos energéticos solares, con énfasis en la fracción ultravioleta disponible sobre superficies horizontales e inclinadas. Posteriormente, se presenta la situación general del agua en cuanto a disponibilidad y contaminación, donde el panorama actual no es aun favorable debido a la alta contaminación del agua en sistemas naturales y el escaso tratamiento del agua residual a nivel global. Después se presenta la situación de los contaminantes emergentes y los disruptores endócrinos, incluyendo las moléculas de Resorcinol y de Azul de Metileno y se mencionan los principales efectos. Como parte final de esta sección, se describe la fotoquímica solar basada en el dióxido de titanio, de los modelos de cinética de reacción para varios casos de irradiancia y de la circulación de agua por efecto termosifónico.

Posteriormente se tiene la presentación de la metodología seguida en la experimentación para oxidar los contaminantes orgánicos Resorcinol y Azul de Metileno. Aquí se pone particular énfasis en delimitar las principales variables de operación y de respuesta, así como presentar las características fundamentales de los reactores fotocatalíticos propuestos y empleados en los diversos experimentos. En particular, se describen las configuraciones de los reactores y los

métodos de análisis de contaminantes y subproductos, donde se establece a la espectrofotometría UV – visible como el medio para determinar, de manera global, tanto al contaminante inicial como a algunos subproductos de reacción. En este caso, sólo se usó espectrofotometría UV-vis debido a que el tema principal de la tesis es la aplicación energética y como activador del catalizador del sol y no lo es la química de oxidación de los contaminantes.

Después se presentan de manera agrupada los principales resultados derivados de los experimentos y de los análisis de materiales, mostrando de la manera más gráfica y amigable posible los hallazgos. Si bien tal vez no sea común el mostrar los resultados fallidos, aquí se hace para prevenir al lector en cosas que no proporcionaron resultados positivos en el presente caso, con la intención de que mejore lo hecho o evite su uso.

Finalmente, se presentan las conclusiones y las recomendaciones más importantes que se derivaron de los experimentos, los resultados y de su análisis, así como las referencias consultadas. Importante decir que se logró la meta de que al menos un reactor fotocatalítico usara la energía solar en la activación del catalizador (desarrollado también experimentalmente) y en la circulación del agua en el reactor, con la nota aclaratoria de que la velocidad del agua en los colectores debe incrementarse y los tiempo de tratamiento deben reducirse substancialmente para que sean competitivos con los sistemas fotocatalíticos con el catalizador en suspensión.

En este trabajo se incluyen además las actividades del autor en la formación de recursos humanos mediante la dirección y codirección de tesis experimentales de licenciatura, hecho que reforzó el trabajo realizado; también se presentan los trabajos publicados y aceptados para su publicación en revistas científicas que son derivados del presente proyecto y de las tesis co-dirigidas (todas asociadas de una u otra forma con el tema de fotoquímica solar), así como los trabajos divulgados en congresos nacionales e internacionales. El autor considera importante que un Doctor en formación participe no solo en la experimentación requerida para su tesis y en la divulgación del artículo científico exigido, sino que participe en la formación de profesionistas y divulgue los resultados de forma oral y escrita más allá de lo exigido, acciones que forman también parte de la vida de investigación y permiten el intercambio de ideas con científicos y profesionales de diversas regiones del país y del mundo, formando pequeñas redes. Además, considero que en el curso del doctorado debe tenerse como obligatoria una breve estancia de investigación en otra entidad académica, nacional o internacional, con la meta de que se aprendan otras formas de trabajo y de abordar los quehaceres científicos.

*“El estudio y, en general, la búsqueda de la verdad y la belleza conforman un área donde podemos seguir siendo niños toda la vida”*  
*Albert Einstein*

## **2. OBJETIVOS**

### **General**

1. Desarrollar reactores fotocatalíticos basados en diversos colectores solares y con películas gruesas de  $\text{TiO}_2$  que sean capaces de oxidar contaminantes orgánicos de baja o nula biodegradabilidad, con la particularidad de que no requieran más que energía solar (UV-visible e infrarroja) para su operación y para la activación del catalizador.

### **Particulares**

1. Desarrollar reactores fotocatalíticos cuya operación se base solamente en la energía solar como origen de la circulación del agua y de la activación del catalizador.
2. Poder estimar la irradiancia UVA sobre planos inclinados a partir de mediciones horarias sobre una superficie horizontal.
3. Desarrollar películas gruesas, activas y porosas de  $\text{TiO}_2$  como catalizador para el reactor fotocatalítico y caracterizarlas.
4. Remover eficientemente un disruptor endócrino de agua sintética en el reactor fotocatalítico, determinando el tiempo requerido y las condiciones de operación adecuadas.
5. Comparar los resultados obtenidos con aquellos reportados para otros procesos fotocatalíticos solares aplicados a remover contaminantes similares.

*“La ignorancia afirma o niega rotundamente, la ciencia duda”*

*Voltaire*

### **3 ANTECEDENTES**

#### **3.1 Energía solar**

El Sol es la estrella que proporciona la energía que permite la vida en la Tierra. Su geometría es cercanamente esférica y consiste de un conjunto de gases, principalmente hidrógeno y helio, involucrados en reacciones de fusión nuclear continuamente. Su diámetro medio es de  $1.39 \times 10^6$  km y está situado a  $1.5 \times 10^8$  km de la Tierra en promedio (Duffie, 1991). Debido a las reacciones nucleares que se efectúan en el Sol, éste se encuentra a una temperatura de cuerpo negro de 5,777 K (en su interior la temperatura se estima entre 8 y  $40 \times 10^6$  K y la densidad en cerca de  $100,000 \text{ kg/m}^3$ ) y emite radiaciones de diferentes tipos y longitudes de onda, desde el ultravioleta hasta el infrarrojo principalmente (99% de la radiación solar está comprendida entre 276 y 4,960 nm de longitud de onda). De toda la energía solar emitida (alrededor de  $3.8 \times 10^{23}$  kW), la Tierra intercepta  $1.7 \times 10^{14}$  kW (Blanco, 2002). De ésta, una parte se refleja al espacio exterior (30%), 47% se absorbe por la atmósfera, mares y suelo, controlando la temperatura y el clima en el planeta, 23% impulsa el ciclo hidrológico y la convección atmosférica y sólo 0.023% es la que impulsa la fotosíntesis. Posteriormente, toda la energía solar captada por la tierra, el agua, el aire y los seres vivos es re-irradiada al espacio exterior como radiación infrarroja, de manera que se cumple el balance energía sobre la Tierra sin acumulación (lo cual también permite la vida al tener una

temperatura estable). La importancia de esta fuente de energía es tal que, de acuerdo con Blanco (2002), la energía solar recibida en 10 días en la superficie del mundo es suficiente para igualar todas las reservas conocidas de petróleo, gas y carbón.

La radiación solar varía de forma cíclica debido a los ciclos solares, lo cual impacta en la cantidad y distribución espectral de la irradiancia solar extraterrestre (Voiland, 2013). A la cantidad de energía solar recibida en el exterior de la atmósfera se le llama genéricamente *Constante solar* ( $C_s$ ), la cual se ha medido desde los años 50's en trabajos pioneros de la Smithsonian Institution (Duffie, 1991). Sin embargo, esa Constante solar no es constante, sino que varía históricamente en ciclos de 11 años, con un máximo cercano a  $1,367 \text{ W/m}^2$  cuando se presentan numerosas manchas solares y baja a cerca de  $1,365 \text{ W/m}^2$  cuando hay pocas manchas solares (NASA, 2003). La NASA propone como valor de la Irradiancia Solar Total (TSI)  $1,360.8 \pm 0.5 \text{ W/m}^2$  (NASA, 2013). En tanto, el Centro de Radiación Mundial (World Radiation Center) establece las variaciones históricas de  $C_s$ . En la Figura 1 se presentan estas mediciones y su ajuste a un modelo matemático, donde se aprecia que las variaciones son cíclicas y cercanas a 0.1%.

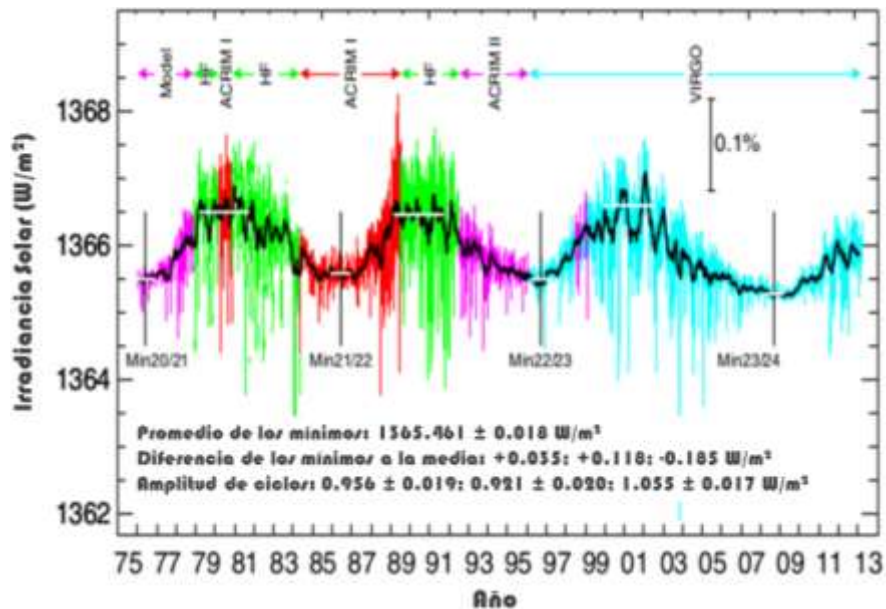


Figura 1. Variaciones históricas en la Constante Solar (TSI). Tomada de PMOD (2006)

A pesar de estas variaciones cíclicas, es práctica común el usar el valor de  $1,367 \text{ W/m}^2$  para cálculos de energía solar, con un error aceptable.

### 3.1.1 Definiciones importantes

*Masa de aire* ( $m$ ): Duffie (1991) la define como el cociente de la masa de la atmósfera a través de la cual un rayo de radiación pasa con respecto a la masa a través de la cual pasaría si el Sol estuviera en el zenit. Al nivel del mar y al zenit,  $m = 1$  y si el ángulo de zenit es  $60^\circ$ ,  $m = 2$ . Para ángulos zenit ( $\theta_z$ ) entre  $0$  y  $70^\circ$ , al nivel del mar, se tiene  $m = \sec(\theta_z)$ ; de manera general, para una altitud  $Z$  y un ángulo de altitud solar  $\alpha$  (Blanco, 2003):

$$m = \left\{ \sqrt{1229 + (614 \operatorname{sen}(\alpha))^2} - 614 \operatorname{sen}(\alpha) \right\} e^{-0.0001184(Z)} \quad (1)$$

*Radiación directa normal*: radiación que cruza la atmósfera sin sufrir cambios en su dirección o dispersión (NREL, 2013).

*Radiación difusa*: aquella fracción de la radiación que llega a la superficie y que fue dispersada en la atmósfera, de manera que su dirección cambió y no llega ya como un haz de luz. No puede, por ello, ser concentrada en dispositivos ópticos solares.

*Radiación total horizontal*: sumatoria de las radiaciones directa (determinada como la radiación directa solar normal multiplicada por el coseno del ángulo zenit), difusa y la reflejada por el suelo (en general, tan baja que no suele tomarse en cuenta) que inciden sobre una superficie horizontal. También se llama Radiación global horizontal (NREL, 2013).

*Irradiancia*: es la tasa a la que la energía radiante llega a una superficie, por unidad de área. Se expresa en  $\text{W}/\text{m}^2$  o equivalentes. Cuando se habla de la irradiancia solar, se usa el símbolo  $\mathbf{G}$  con subíndices que indiquen si es directa, difusa o global (Duffie, 1991).

*Irradiación*: energía radiante recibida por unidad de superficie sobre la que incide, obtenida por integración de la Irradiancia sobre el tiempo requerido. Expresada en  $\text{J}/\text{m}^2$  o equivalentes.

*Insolación*: es la irradiación proveniente de la energía solar. Si el tiempo de integración de la Irradiancia solar es un día, la insolación resultante se denota como  $\mathbf{H}$  (Duffie, 1991; Iqbal, 1983).

*Hora solar (Solar time)*: es la hora basada en el movimiento angular aparente del Sol en el cielo. El medio día solar corresponde al momento en el que el Sol cruza el meridiano del emplazamiento. Este horario es el que debe ser usado en las relaciones solares angulares. El horario local puede convertirse a horario solar mediante dos correcciones: la primera es por la diferencia en la longitud (geográfica) entre el meridiano del emplazamiento y el meridiano desde el que se basa la

hora local; la segunda corrección se da por las variaciones en la velocidad de rotación terrestre. Así, la hora solar es:

$$\text{Hora solar} = \text{Hora local} + 4(L_{\text{st}} - L_{\text{loc}}) + E \quad (2)$$

En la Ecuación 2,  $L_{\text{st}}$  es la longitud estándar (en grados),  $L_{\text{loc}}$  es la longitud local del emplazamiento y  $E$  es la *Ecuación del tiempo* (en minutos), calculada con:

$$E = 2.2918 \cdot (0.0075 + 0.1868 \cdot \cos(B) - 3.2047 \cdot \text{sen}(B) - 1.4615 \cdot \cos(2B) - 4.0890 \cdot \text{sen}(2B)) \quad (3)$$

$$B = (n - 1) \cdot \frac{360^\circ}{365} \quad (4)$$

En la Ecuación 4,  $n$  es el número del día del año y  $B$  se expresa en grados, no en radianes.

Debe tenerse en cuenta que cuando hay aplicación del horario de verano, el horario local se afecta con 60 min de más, hay que considerarlos al momento de obtener la hora solar.

*Albedo*: es el porcentaje de radiación que una superficie refleja con respecto a la incidente.

*Declinación* ( $\delta$ ): Almanza y Muñoz (2003) la definen como la posición angular del Sol (en grados) en su movimiento entre los hemisferios. A lo largo del año, cambia de  $23^\circ 27'$  en el solsticio de verano hasta  $-23^\circ 27'$  en el solsticio de invierno, y se calcula para cada día del año ( $n$ ) con la Ecuación de Cooper (1969, citado por Almanza y Muñoz, 2003):

$$\delta = 23.45 \cdot \text{sen}\left(2\pi \cdot \frac{284+n}{365}\right) [=] \text{ grados} \quad (5)$$

Por otra parte, Blanco (2002) establece que la declinación puede también definirse como el ángulo que forma la línea que une los centros del Sol y de la Tierra con el plano ecuatorial terrestre, y cita a Spencer (1971) en la expresión para determinar la declinación, con el ángulo diario ( $\Gamma$ ) y la propia declinación expresados en radianes:

$$\delta = 0.006918 - 0.399912 \cdot \cos(\Gamma) + 0.070257 \cdot \text{sen}(\Gamma) + 0.006758 \cdot \cos(2\Gamma) + 0.000907 \cdot \text{sen}(2\Gamma) + 0.002697 \cdot \cos(3\Gamma) + 0.00148 \cdot \text{sen}(3\Gamma) \quad (6)$$

Donde el *ángulo diario*  $\Gamma$ , como función del día del año  $n$ , es (en radianes):

$$\Gamma = 2 \cdot \pi \cdot (n - 1)/365 \quad (7)$$



*Ángulo horario ( $h, \omega$ ):* el Sol tiene un movimiento aparente en el cielo del este al oeste del meridiano local debido a la rotación terrestre. La velocidad de este movimiento es de  $15^\circ$  por hora. El ángulo horario es negativo en la mañana y positivo en la tarde. Almanza y Muñoz (2003) establecen la expresión para determinar este ángulo horario del Sol:

$$\omega = h = 15^\circ \cdot \left(\frac{t_s}{2} - \Theta\right) \quad (8)$$

Donde  $t_s$  es el tiempo entre la salida y la puesta del Sol (día solar), en horas, y  $\Theta$  es el tiempo posterior a la salida del Sol en el que se desea conocer el ángulo horario.

El tiempo  $t_s$  varía a lo largo del año y una forma de determinarlo es la que presentan Almanza y Muñoz (2003) y Blanco (2002) como una función de la declinación y de la latitud del lugar ( $\Phi$ ), en radianes:

$$t_s = \frac{2}{15^\circ} \cdot \cos^{-1}(-\tan \phi \cdot \tan(\delta)) \quad (9)$$

*Pendiente ( $\beta$ ):* es el ángulo entre el plano de la superficie de un colector plano (o el plano de la apertura de un colector curvo, en su caso) y la horizontal. Puede tomar valores de  $0$  a  $180^\circ$ , siendo que si es mayor a  $90^\circ$ , la superficie tiene una componente orientada hacia el suelo.

*Ángulo azimut de superficie ( $\gamma$ ):* es la desviación de la normal de la superficie (o colector) proyectada sobre un plano horizontal del meridiano local. En el hemisferio norte, es  $0^\circ$  si la superficie se orienta hacia el sur, negativo si lo está hacia el este y positivo si lo está hacia el oeste (Duffie, 1991).

*Ángulo azimut solar ( $\psi, \gamma_s$ ):* desplazamiento angular con respecto al sur (en el hemisferio norte) de la proyección de un haz de radiación solar sobre un plano horizontal. Una forma de determinar este ángulo es la descrita por Duffie (1991), que consiste en un conjunto de ecuaciones dependientes de algunos otros ángulos importantes y se basan en un ángulo pseudo-azimut solar ( $\gamma'_s$ ):

$$\gamma_s = C_1 C_2 \gamma'_s + C_3 \left(\frac{1 - C_1 C_2}{2}\right) 180^\circ \quad (10)$$

$$\gamma'_s = \sin^{-1} \left( \frac{\text{sen}(\omega) \cdot \cos(\delta)}{\text{sen}(\theta_z)} \right) = \tan^{-1} \left( \frac{\text{sen}(\omega)}{\text{sen}(\delta) \cdot \cos(\omega) - \cos(\phi) \cdot \tan(\delta)} \right) \quad (11)$$

$$\cos(\omega_{ew}) = \frac{\tan(\delta)}{\tan(\phi)} \quad (12)$$

Aquí,  $C_1$  es 1 si  $|\omega| \leq \omega_{ew}$ ; caso contrario, es -1;  $C_2$  es 1 cuando  $(\phi - \delta) \geq 0$ ; caso contrario, es -1; y, finalmente,  $C_3$  es 1 para el caso en que  $\omega \geq 0$  y -1 cuando  $\omega < 0$ .

Otra forma es la presentada por Blanco (2002):

$$\cos(\psi) = \frac{\text{sen}(\alpha_s)\text{sen}(\phi) - \text{sen}(\delta)}{\cos(\alpha_s)\cos(\phi)} \quad (13)$$

*Ángulo de incidencia ( $\theta$ ):* es el ángulo que forman la radiación directa que incide en una superficie y la normal a aquella superficie.

*Ángulo de altitud solar ( $\alpha_s$ ):* ángulo entre la horizontal y la línea hacia el Sol; ángulo complementario al ángulo zenit. Se determina como:

$$\alpha_s = \sin^{-1}[\text{sen}(\phi)\text{sen}(\delta) + \cos(\phi)\cos(\delta)\cos(h)] \quad (14)$$

*Ángulo zenit ( $\theta_z$ ):* ángulo formado por la vertical y la línea hacia el sol, que es equivalente al ángulo de incidencia sobre una superficie horizontal.

La Figura 2 muestra de forma resumida algunos de los principales ángulos de importancia para determinar la posición del Sol en el cielo y el ángulo de incidencia. En este sentido, dos ecuaciones que relacionan el ángulo de incidencia ( $\theta$ ) y los otros ángulos son:

$$\begin{aligned} \cos(\theta) &= \text{sen}(\delta) \cdot \text{sen}(\phi) \cdot \cos(\beta) - \text{sen}(\delta) \cdot \cos(\phi) \cdot \text{sen}(\beta) \cdot \cos(\gamma) + \cos(\delta) \cdot \cos(\phi) \cdot \\ &\cos(\beta) \cdot \cos(\omega) + \cos(\theta) = \cos(\theta_z) \cos(\beta) + \text{sen}(\theta_z)\text{sen}(\beta) \cos(\gamma_s - \gamma) \end{aligned} \quad (16)$$

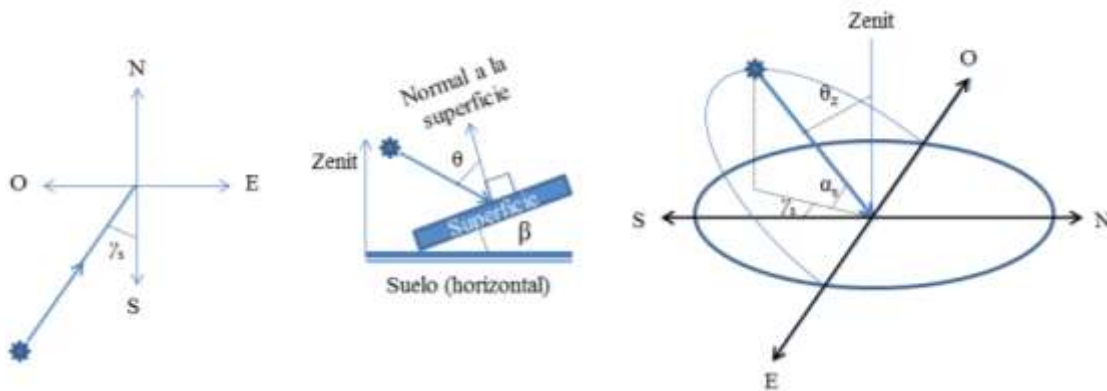


Figura 2. Ángulos solares de importancia para un emplazamiento en el hemisferio norte.

### 3.1.2 Radiación solar ultravioleta

La radiación solar se compone de radiaciones de diferentes tipos (Duffie, 1991), principalmente el ultravioleta (UV, de hasta 380 nm), el visible (VIS, de 380 hasta 780 nm) y el infrarrojo (IR, de más de 780 nm). De acuerdo con el NREL (2013), el espectro electromagnético de la irradiancia solar (Figura 3, izq.) tiene un máximo espectral en la región de la radiación visible e infrarrojo. De la totalidad de esta radiación, sólo aquella cuya longitud de onda es inferior 380 nm se considera ultravioleta (Duffie, 1991). De la irradiancia solar mostrada en la Figura 3, se reciben alrededor  $103 \text{ W}_{\text{UV}}/\text{m}^2$  en la región externa de la atmósfera y es en la capa de ozono estratosférico donde se absorbe una porción importante de la energía UV de mayor contenido energético (menores longitudes de onda), de manera que, al nivel del suelo, se reciben solamente alrededor  $46 \text{ W}/\text{m}^2$  de radiación UV global en una superficie inclinada  $37^\circ$  y  $30.5 \text{ W}/\text{m}^2$  de la componente directa en un plano horizontal (ambas con  $m = 1.5$ ). Desde luego, son necesarias mediciones experimentales en el sitio de operación debido a las grandes variaciones geográficas de la Irradiancia UV solar (Quiñonez y Almanza, 2013) y se establece que estos datos son solo indicativos de la atenuación de la irradiancia en la atmósfera superior.

La radiación UV se divide a su vez, de acuerdo con la longitud de onda, en tres tipos:

- a) Radiación UVA. Desde 315 hasta 380 – 400 nm (este límite depende de la fuente consultada). Es la de menor contenido energético (entre 3.26 y 3.93 eV por fotón) y cruza en un porcentaje importante las capas superiores de la atmósfera.
- b) Radiación UVB. De 280 a 315 nm. Su contenido energético es mayor que el de la radiación UVA (entre 3.93 y 4.43 eV por cada fotón). Casi toda es retenida en la capa de ozono estratosférica.
- c) Radiación UVC. De 100 a 280 nm. La de mayor contenido energético (de 4.43 hasta 12.40 eV por fotón), capaz de dañar fuertemente a los seres vivos. Prácticamente toda esta radiación es retenida en la atmósfera superior.

El contenido energético de la irradiancia UV (y de cualquier otro rango) se determina mediante la Ecuación de Planck ( $E_r = hc/\lambda$ ), donde  $h$  es la constante de Planck,  $c$  es la velocidad de la luz y  $\lambda$  es la longitud de onda de interés (todos en unidades del sistema MKS o inglés congruentes).

Una forma común de encontrar disponible información de radiación ultravioleta es mediante el *Índice UV* ( $I_{UV}$ ), que se presenta en las páginas electrónicas de varios gobiernos. De acuerdo con WHO (2002), este índice se define como:

$$I_{UV} = k_{er} \cdot \int_{250 \text{ nm}}^{400 \text{ nm}} G_{\lambda} \cdot s_{er,\lambda} \cdot d\lambda \quad (17)$$

Donde  $k_{er}$  es una constante ( $40 \text{ m}^2/\text{W}$ ),  $G_{\lambda}$  es la irradiancia solar espectral ( $\text{W}/(\text{m}^2 \text{ nm})$ ) y  $s_{er}(\lambda)$  es el espectro de referencia de acción de eritema (erythema reference action spectrum), que es una función también de la longitud de onda ( $\lambda$ ) y se usa para ponderar la irradiancia con los efectos sobre las personas. En este caso, se usa el eritema (enrojecimiento), pero podría usarse también el daño al ADN. Este valor de  $s_{er}$  se presenta por el CIE (1998) y puede resumirse así:  $s_{er}$  es 1 para  $\lambda$  menor que 300 nm, decrece linealmente desde ese valor hasta aproximadamente  $1.3 \times 10^{-3}$  a 330 nm y de ahí decrece también linealmente hasta  $1 \times 10^{-4}$  en 400 nm (Matts, 2006). Esta información es útil para determinar los riesgos de exposiciones a la radiación UV solar, pero el extraer de su valor la Insolación ultravioleta no resulta práctico.

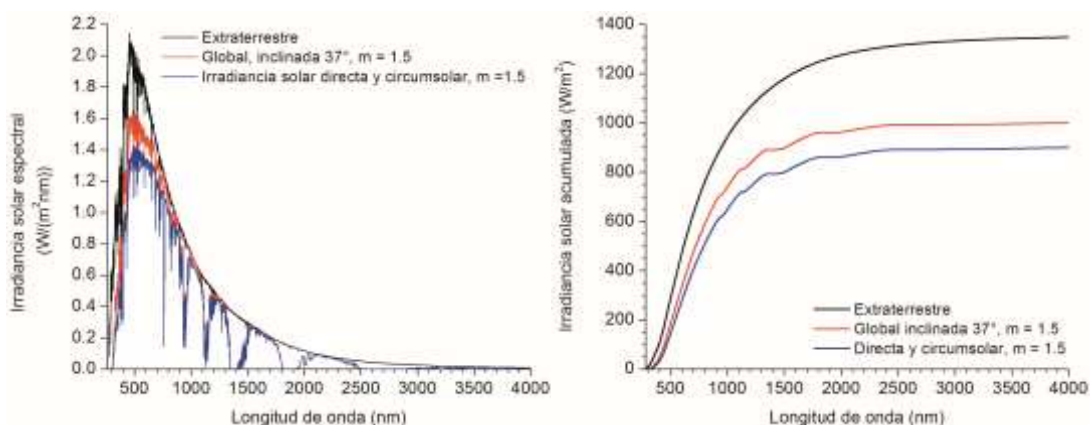


Figura 3. Irradiancia solar espectral (izq.) e Irradiancia solar acumulada a la longitud de onda (der.) estándares de ASTM (NREL, 2013).

Una forma de estimar la radiación ultravioleta sobre un receptor es mediante el modelo presentado por Quiñonez y Almanza (2013), en el cual se toma la irradiación solar global medida experimentalmente como base y se establece una expresión lineal simple para de ahí determinar la irradiancia solar UVA y parte de la B, de forma conjunta:

$$G_{UV}^{290-385 \text{ nm}} = 0.0357G_G \quad (18)$$

### 3.1.3 Irradiancia sobre superficies inclinadas

Para superficies inclinadas, la complejidad en las expresiones para determinar la insolación crece. Sin embargo, debido al uso de sistemas que siguen al Sol o que están inclinados con respecto a la horizontal, es necesario establecer las más importantes. Si se estima la radiación horaria que incide sobre superficies inclinadas de un colector a partir de mediciones o estimaciones de la

radiación sobre superficies horizontales, se usa un factor de corrección geométrica,  $R_b$ , que se define como el cociente de la radiación directa incidente sobre la superficie (o colector) inclinada dividida por la radiación sobre una superficie horizontal. En ambos casos, los ángulos de incidencia ( $\theta$ ,  $\theta_z$ ) pueden determinarse mediante la Ecuación 14 y, con ella, se define  $R_b$  así:

$$R_b = \frac{G_{dir,inclinada}}{G_{dir,horizontal}} = \frac{G_{dir,normal}\cos(\theta)}{G_{dir,normal}\cos(\theta_z)} = \frac{\cos(\theta)}{\cos(\theta_z)} \quad (19)$$

De la Ecuación 18, para el caso de colectores estáticos planos orientados hacia el sur (hemisferio norte), con un ángulo azimut de superficie de  $0^\circ$ , se tiene (Duffie, 1991; Blanco, 2002):

$$R_b = \frac{\cos(\phi-\beta)\cos(\delta)\cos(\omega)+\sin(\phi-\beta)\sin(\delta)}{\cos(\phi)\cos(\delta)\cos(\omega)+\sin(\phi)\sin(\delta)} = \frac{\omega_s\sin(\phi-\beta)\sin(\delta)+\cos(\phi-\beta)\cos(\delta)\sin(\omega_s)}{\cos(\phi)\cos(\delta)\sin(\omega_s)+\omega_s\sin(\phi)\sin(\delta)} \quad (20)$$

Aquí,  $\omega_s$  representa el ángulo horario de la salida del Sol, expresado en radianes.

## 3.2 El agua

El agua es una sustancia imprescindible para la vida ya que forma parte importante de los tejidos animal y vegetal, acarrea nutrientes en el cuerpo, ayuda a eliminar residuos del mismo, permite el control de la temperatura corporal, etc. La molécula de agua ( $H_2O$ ) tiene una naturaleza polar, de manera que es un excelente disolvente para moléculas polares y medianamente polares, como sales inorgánicas, moléculas orgánicas polares, ácidos y bases. Es ésta la característica que confiere una gran variedad de usos y, por otra parte, permite la fácil contaminación de cuerpos de agua naturales.

Este líquido cubre tres cuartas partes de la superficie terrestre, por lo que hasta hace poco se consideraba que era un recurso inagotable y que el vertido de sustancias de desecho a ella no afectarían su calidad debido a la capacidad de auto-purificación natural y a la gran dilución de los mismos. Sin embargo, debido a la creciente cantidad de personas y de industrias a nivel global, con sus correspondientes vertidos, se ha rebasado esta capacidad natural de depuración. Además, muchas sustancias sintéticas no son biodegradables en tiempos razonables.

### 3.2.1 Ciclo hidrológico y disponibilidad del agua.

A pesar de que aún no se ha explicado del todo el origen del agua en el planeta, un hecho claro es que su presencia ha sido determinante para la vida. Se ha discutido si el agua provino de reacciones químicas o bioquímicas en la Tierra o del espacio exterior (Drake y Campins, 2006) y no

se ha concluido fehacientemente sobre una fuente como la principal responsable del agua en el Planeta.

Actualmente, puede decirse sin demasiado error que la cantidad de este líquido en los cuerpos de agua superficiales, subterráneos y en las masas atmosféricas es prácticamente constante. No así su calidad. Esta molécula se encuentra en constante flujo a través de la Ecosfera, de manera que interacciona con entidades bióticas y abióticas y sufre cambios en su estado de agregación y en su composición de forma periódica y cíclica. A esto se le conoce como Ciclo hidrológico o del Agua, cuyo descubrimiento es atribuido a Bernard Palissy en el siglo XVI, a través de su obra “Discours admirables de la nature des eaux et fontaines, tant naturelles qu'artificielles, des métaux, des sels et salines, des pierres, des terres, du feu et des émaux” en 1580 (Erice, 2012; Wikipedia, 2012a), aunque en pasajes bíblicos se referencia ya etapas del ciclo hidrológico (Antiguo Testamento, Job, cuarto discurso, líneas 27 y 28). Este ciclo puede resumirse como la conjunción de los procesos de evaporación del agua de mares, océanos y cauces, transporte del agua en la atmósfera, precipitación del agua atmosférica sobre mares, océanos, cauces y continentes, escurrimientos superficiales, sub-superficiales y su interconexión, utilización por productores y consumidores, evapotranspiración, síntesis biológica (por bacterias quimioautotróficas) y consumo (Erice, 2012; Pidwirny, 2006; vanNiel, 1931).

El conjunto de procesos dentro del Ciclo hidrológico había permitido tener, en el transcurso de la historia, un agua de calidad aceptable en ríos, lagos y pozos. Esto era posible ya que el agua se sometía a procesos de destilación, adsorción, filtración y purificación biológica que mantenían un balance en la calidad del agua en la Ecósfera. Sin embargo, a raíz de la producción masiva de moléculas no biodegradables, de la decisión de canalizar el agua de desecho de hogares, comercios, instituciones e industrias a cauces de agua naturales, y del crecimiento poblacional exponencial a nivel global, esta capacidad de auto-purificación natural del agua ha sido rebasada y en la actualidad la contaminación del agua es un problema grave a nivel global. La WWAP (2012) comenta el estado actual de la cantidad y calidad de las fuentes a agua potable, así como de los consumos globales y regionales: en el mundo, el 70% del agua es usada en agricultura, cerca del 18% en industria y alrededor del 12% en usos municipales. En tanto, cada vez se deteriora la calidad del recurso hídrico disponible a nivel global y se reduce la disponibilidad media *per cápita*, que es presentada en la Figura 4. Para el caso de México, la CONAGUA (2013) establece que ocupa el lugar 86 de entre 177 países de los que se tiene información, con una disponibilidad media de agua de 4,263 m<sup>3</sup> anuales *per cápita* en 2010.

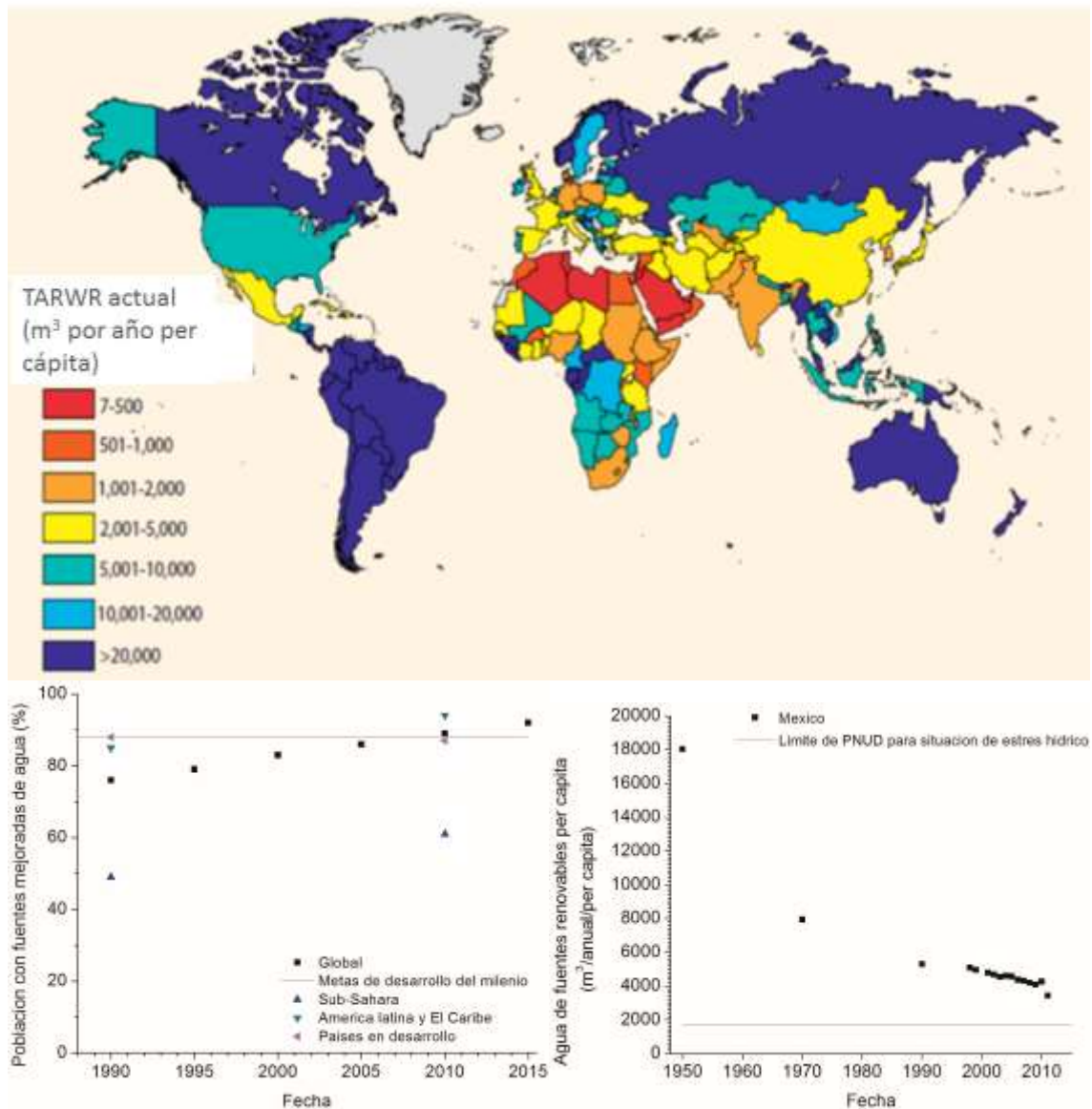


Figura 4. Disponibilidad media *per cápita* de agua renovable en el mundo, acceso a fuentes mejoradas de agua y disponibilidad media per cápita de agua renovable en México (WWAP, 2012; SEMARNAT, 2011, CONAGUA, 2011; World Bank Group, 2013).

El mismo Programa Mundial de Evaluación de Recursos Hídricos WWAP (WWAP, 2012) indica que, si bien se ha logrado que 92% de la población mundial tenga acceso a fuentes de agua mejoradas (tenerla entubada hasta la casa, jardín o patio, en grifo o caño público, en pozo entubado, en manantial protegido, en pozo excavado protegido o en un sistema de captación de agua de lluvia), el reparto es bastante desigual a lo largo y ancho del planeta: en América Latina y algunas regiones de África, la cobertura es de más del 90%, mientras que en África Septentrional, solo de 61%. Además, existen grandes diferencias entre sectores ricos y pobres de la población, así como

entre zonas rurales y urbanas. Para el caso de México, es de particular preocupación la rápida disminución de la disponibilidad de agua renovable *per cápita* en los últimos 60 años, que de continuar al ritmo actual, en breve pondrá al país en una situación de estrés hídrico (en algunas regiones lo está ya).

### **3.2.2 Contaminación antropogénica del agua.**

El agua puede recibir contaminantes de fuentes naturales y antropogénicas (con origen en las actividades humanas). Dentro de las primeras, se consideran eventos tales como la erosión, las erupciones volcánicas, los sismos, la descomposición microbiológica y fotoquímica de moléculas orgánicas naturales en sistemas lóticos y lénticos, entre otros, modifican la composición del agua de manera a veces importante; las fuentes antropogénicas incluyen las emisiones de aguas residuales domésticas, industriales, petroquímicas, agrícolas y de servicios comerciales vertidas a los cuerpos de agua superficiales y subterráneos, así como al suelo. Además, la lixiviación de residuos sólidos municipales (RSM) en sitios de disposición final inadecuados, tales como tiraderos a cielo abierto, rellenos sanitarios, y tiraderos controlados, propicia la contaminación de suelos y cuerpos de agua con moléculas orgánicas e inorgánicas recalcitrantes.

A nivel global se emiten dos millones de ton anuales de drenaje, residuos industriales y agrícolas a cursos de agua; de éstos, altos porcentajes no reciben tratamiento alguno; para el caso de los países en desarrollo, entre 80 y 90% de sus aguas residuales son vertidas sin algún sistema de tratamiento previo (Figura 5). Un agua residual puede ser definida como aquella compuesta por una mezcla de descargas domiciliarias de aguas negras (excretas y orina) y grises (cocina y baño), de descargas comerciales e instituciones (comercios y hospitales), descargas industriales, agua de lluvia, agua de escorrentías urbanas, y descargas agrícolas (UNEP, 2010). En la obra de Metcalf & Eddy (2004) el agua residual se define como el agua suministrada después de que ha sido usada por una comunidad, o como la combinación de residuos líquidos o acarreados por el agua que son removidos de casas, instituciones, comercios e industrias, etc.



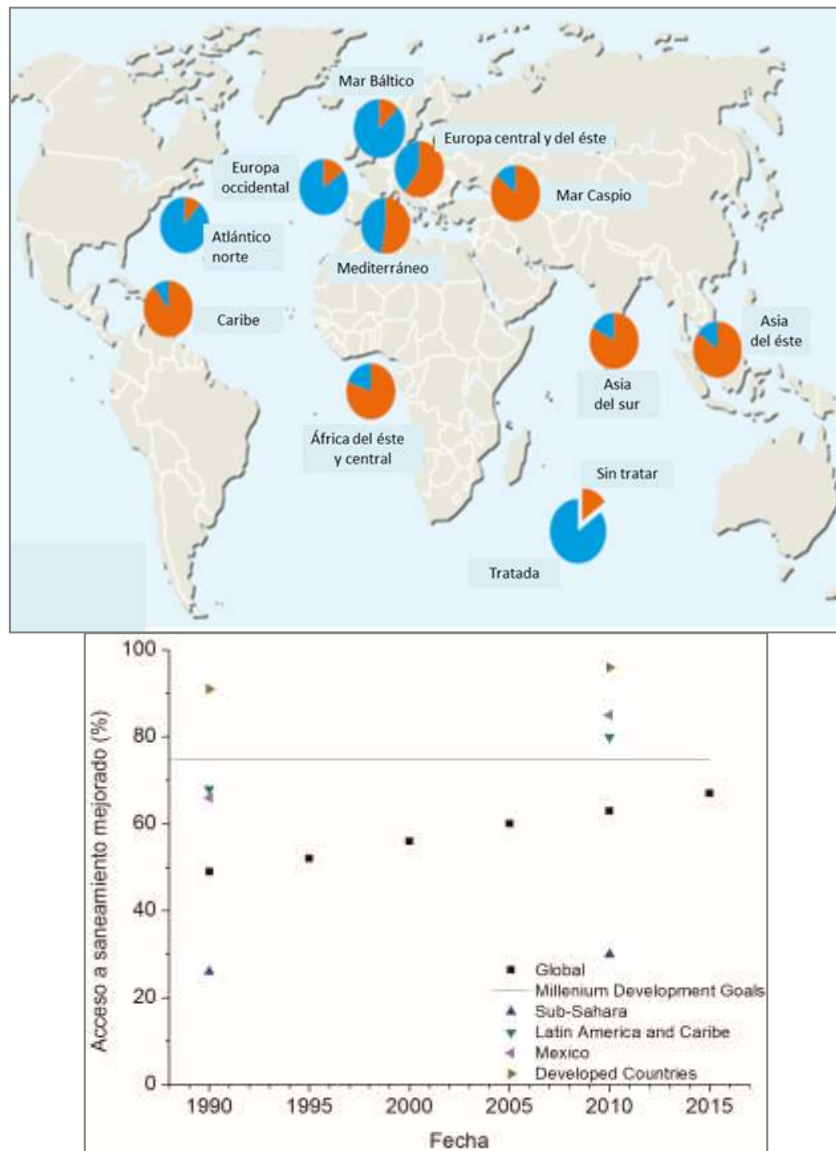


Figura 5. Estimado del tratamiento de aguas residuales (Fuente: UNEP, 2010) y acceso a fuentes de saneamiento mejoradas.

WWAP (2012) establece que el 63% de la población mundial usa sistemas de saneamiento mejorados (sifón con descarga a alcantarillado, fosa séptica o letrina, letrina de pozo con ventilación, letrina de pozo con losa o inodoro para elaboración de composta). Sin embargo, el 15% de la población global (1,100 millones de personas) aun defeca al aire libre (en campos, bosques, arbustos, cuerpos de agua), con grandes diferencias en el mundo. Por ejemplo, mientras que en Asia Meridional la defecación al aire libre era prácticamente del 67% en 1990 y del 41% en 2010, en América Latina y el Caribe era de 18 y 4% y en el Cáucaso y Asia Central ha sido nula (todas las regiones en esos mismos años). A niveles local y global, la tendencia es que el saneamiento ha mejorado, aunque se considera que no se logre la Meta de Desarrollo del Milenio concerniente a

Desarrollo Sostenible y saneamiento. Este panorama, aunado a la gran disparidad entre regiones y estratos socioeconómicos, así como entre las zonas rural y urbana, ponen en riesgo la calidad del agua disponible y la salud pública, de manera que actualmente se tiene que al menos 1.8 millones de niños menores de 5 años muere al año en el mundo por enfermedades de origen hídrico y 2.2 millones de personas muere por enfermedades diarreicas, vinculadas a una mala higiene y deficiente calidad del agua (UNEP, 2010). En México, entre 1 y 10% de la población rural practica la defecación al aire libre (SEMARNAT, 2011) y se trata 37% de las aguas residuales municipales y 19% de las industriales (CONAGUA, 2011).

### **3.3 Contaminantes del agua.**

En un agua residual, ya sea de origen municipal, industrial o agrícola, pueden estar presentes sustancias y organismos ajenos a la composición natural del agua o presentes en una cantidad diferente a la recomendada o regulada, o puede haber alteraciones en parámetros físicos con respecto a normas nacionales y diversos criterios de seguridad.

Hay varias maneras de clasificar los contaminantes presentes en el agua: por su naturaleza (químicos, físicos y microbiológicos), por su origen (naturales y antropogénicos), por su estado de agregación (sólidos, líquidos y gases), por el riesgo que implica su presencia (peligrosos y no peligrosos), por la facilidad de ser transformados y mineralizados biológicamente (biodegradables, lentamente biodegradables y no biodegradables o recalcitrantes) y por el conocimiento de que su presencia afecta a los seres vivos (convencionales y de preocupación emergente) (Metcalf & Eddy, 2004).

#### **3.3.1 Contaminantes químicos**

En esta categoría se encuentran las especies químicas ajenas a la composición de un agua de buena calidad en la naturaleza. El agua pura (H<sub>2</sub>O) prácticamente no existe en los sistemas naturales debido a su alta capacidad de disolver compuestos o de formar micelas, coloides y suspensiones con otras muchas especies químicas. Por sus características organolépticas, un agua de calidad es incolora, inodora, insípida y está a temperatura ambiente. De forma más objetiva, las características de calidad de un agua se plasman en normas y recomendaciones. En México, las normas NOM-127-SSA1-1994 (DOF, 2000) y NOM-201-SSA1-2002 (DOF, 2002) incluyen parámetros de calidad cuantitativos para aguas de consumo humano (ver sección 3.5).

Los contaminantes químicos son especies orgánicas e inorgánicas que están tanto disueltas, como en forma coloidal o suspendida (Metcalf & Eddy, 2004; Váldez y Vázquez, 2003). Aquí se

encuentran moléculas aromáticas (benceno, fenoles, hidrocarburos aromáticos polinucleares, fármacos, hormonas, plaguicidas, colorantes, plastificantes, etc.), alifáticas (hidrocarburos lineales y ramificados, alcoholes, cetonas, etc.), órgano-metálicas, carbohidratos, proteínas, grasas, cationes de metales (Fe, Ca, K, Na, Mg, etc.), cationes de metales pesados (As, Cu, Pb, Cr, Ni, Cd, Hg, etc.), aniones inorgánicos (cloruros, sulfuros, sulfatos, fosfatos, silicatos, carbonatos, bicarbonatos, hidróxidos, nitritos, nitratos, etc.), alteraciones en el pH (potencial de hidrógeno, parámetro directamente relacionado con la acidez y la alcalinidad del agua), así como moléculas gaseosas orgánicas e inorgánicas (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, etc.).

Día a día crece el número de moléculas sintéticas en la vida cotidiana, de manera que también va incrementándose la cantidad de nuevas especies químicas en el agua y agua residual. De esta manera, hay un grupo de moléculas orgánicas que se denominan *contaminantes orgánicos de preocupación emergente*, entre los que se incluyen:

- a) Antibióticos de uso humano y veterinario
- b) Fármacos utilizados por humanos, con y sin prescripción médica.
- c) Productos industriales y domésticos diversos, como son los productos de higiene y cuidado personal.
- d) Hormonas esteroidales y sexuales.

Estos contaminantes pueden ser tóxicos, cancerígenos, mutagénicos, disruptores endócrinos, etc. En particular, los disruptores endócrinos son un grupo de contaminantes químicos orgánicos presentes en el medio acuático que constan de un buen número de sustancias que afectan el sistema endócrino u hormonal (ver sección 3.3).

En particular, los contaminantes orgánicos pueden provenir de un número gigantesco de moléculas, lo cual lleva a que al desear analizar una muestra de agua, resulte materialmente imposible determinar cada una de estas moléculas y especies químicas. Ante este panorama, se han planteado algunas opciones que permiten cuantificar de manera colectiva a grupos de moléculas con algunas características comunes entre sí. Dentro de estas opciones, se puede mencionar:

*Demanda bioquímica de oxígeno (DBO)*: representa de manera indirecta la cantidad de materiales o moléculas orgánicas que son susceptibles a una oxidación microbiológica aerobia completa (efectuada primordialmente por bacterias aerobias y facultativas de cepas puras o mixtas) durante un tiempo fijo (típicamente cinco días) y bajo condiciones estandarizadas. Así, si en el agua hay moléculas orgánicas biodegradables, en la prueba serán metabolizadas por las bacterias y en este proceso, parte del oxígeno disuelto en el agua se consume. Se miden las cantidades inicial y

final de oxígeno y, con ello, se puede determinar la DBO (Metcalf & Eddy, 2004; Valdez y Vázquez, 2003). Si en el agua hay nitrógeno orgánico y amoniacal, éste es también susceptible a una oxidación biológica aerobia, la cual es de importancia si el tiempo del análisis es mayor que cinco días.

*Demanda química de oxígeno (DQO)*: representa la materia orgánica que puede ser oxidada por un oxidante químico fuerte bajo condiciones severas. El oxidante químico es dicromato en medio ácido, el cual se agrega a una muestra de agua y se somete a 150°C por dos horas para medir espectrofotométricamente la presencia de dicromato o del ion  $\text{Cr}^{3+}$ , o de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , la cual se relaciona con la materia orgánica mediante curvas de calibración hechas con un patrón primario (comúnmente biftalato ácido de potasio).

*Carbono orgánico total (COT)*: proporciona la cantidad de carbono que se encuentra de forma orgánica en el agua. Consiste en una conversión del carbón orgánico, no oxidado totalmente, hasta  $\text{CO}_2$ . Puede realizarse con un digestor o con kits espectrofotométricos. Con este parámetro se miden todas las moléculas y especies donde hay carbono unido en forma orgánica.

*Sólidos*: Representan diferentes fracciones de las entidades químicas y biológicas presentes en el agua. Los sólidos en el agua se clasifican en Sólidos Totales, Sólidos Suspendedos (Totales, Volátiles y Fijos), Sólidos Disueltos (Totales, Volátiles y Fijos) y Sólidos Sedimentables. Dentro de los más representativos, son los Sólidos Disueltos Fijos la representación de las sales inorgánicas, los Sólidos Disueltos Volátiles la cantidad de sustancias orgánicas miscibles en agua, los Sólidos Suspendedos Volátiles tanto la masa de sustancias orgánicas e inorgánicas de alta densidad y baja solubilidad, tales como arena, granos de café y restos de alimentos, como la masa de microorganismos dentro de los reactores biológicos de Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales típicas.

### 3.3.1.1 *Azul de Metileno*

Por otra parte, de acuerdo con Houas *et al.* (2001), cerca del 15% de los colorantes producidos a nivel mundial se pierden en el proceso de teñido y pasan al agua residual liberada por las plantas textileras. Cuando su concentración es suficientemente elevada en los efluentes, pueden contribuir de manera importante a la eutrofización de origen antropogénico de lagos y ríos, razón por la cual deben ser eliminados o disminuidos antes de su vertido a cuerpos de agua.

El Azul de Metileno es un compuesto que colorea intensamente el agua aún a concentraciones de pocos miligramos por litro, cuya degradación por fotocátalisis ha sido ya tratada

por varios investigadores (Orendorz *et al.*, 2008; Mozia *et al.*, 2007a; Mozia *et al.*, 2007b; Houas *et al.*, 2001) y se sabe que sigue una cinética de degradación fotocatalítica del tipo Langmuir-Hinshelwood, establecida en las ecuaciones 26 y posteriores.

### **3.3.2 Contaminantes físicos**

Se refiere a aquellos parámetros físicos que causan alteraciones en la calidad del agua o indican la presencia de otro tipo de contaminante, así como algunos criterios organolépticos. Entre los más importantes se encuentran la turbiedad, el color, la transmitancia, el olor, la temperatura, la densidad y la conductividad. Los sólidos suelen incluirse en esta categoría, pero a consideración del autor, éstos deberían incluirse en la categoría de contaminantes químicos agregados debido a que provienen de la presencia de una o más especies químicas sólidas e insolubles.

### **3.3.3 Contaminantes microbiológicos**

Estos son de gran importancia debido a las enfermedades que pueden ocasionar tanto al ser humano como al ganado y a los vegetales. Además, algunos microorganismos son utilizados para el tratamiento de aguas contaminadas con materiales orgánicos biodegradables. Dentro de estos constituyentes de un agua contaminada se encuentran bacterias (como *Campylobacter jejuni*, *Escherichia coli*, *L. pneumophila*, *Leptospira*, *Salmonella*, *Shigella*, *Vibrio cholerae*, etc.), hongos, levaduras, protozoarios (v. gr. *Cryptosporidium parvum*, *Entamoeba histolytica*, *Giardia lamblia*, etc.), rotíferos, algas, helmintos (algunos importantes son *Ascaris lumbricoides*, *Fasciola hepatica*, *Hymenolepis nana*, *Taenia saginata*, *Taenia solium* y *Trichuris trichuria*) y virus (Adenovirus, Enterovirus, Hepatitis A, Agente de Norwalk, Parvovirus y Rotavirus). La eliminación efectiva de estos microorganismos del agua residual tratada es de vital importancia debido al alto riesgo de proliferación de enfermedades gastrointestinales, cutáneas y oculares (Metcalf & Eddy, 2004).

## **3.4 Disruptores endócrinos**

El sistema endócrino es de gran importancia debido a que, junto con el sistema nervioso y con mediación del cerebro, se encarga de coordinar y controlar las funciones del cuerpo. En el caso del sistema endócrino, diversas glándulas liberan hormonas al cuerpo. Las hormonas actúan en concentraciones muy bajas en la sangre y se unen a un punto de unión particular en las células. El sistema endócrino está constituido por glándulas, hormonas y receptores (Shammas, 2007). De acuerdo con la EEA (2005) y Shammas (2007), el sistema endócrino controla básicamente toda función del cuerpo, como la diferenciación sexual antes del nacimiento, la maduración sexual en la pubertad, el crecimiento, el metabolismo, la reproducción, la digestión (producción,

almacenamiento y uso de energía), el balance de electrolitos, la función cardiovascular y respiratoria, el comportamiento, la reacción a estímulos y la excreción.

Los disruptores endócrinos (DE) son un grupo de moléculas de origen natural y antropogénico que se incluye en los contaminantes de preocupación emergente (Bolong *et al.*, 2009; Metcalf & Eddy, 2004) y que, en general, se caracterizan porque son capaces de interferir al sistema endócrino. De acuerdo con Shammas (2007), un disruptor endócrino es un compuesto que puede imitar, competir o inhibir a las hormonas endógenas, interferir con la fármaco-cinética o actuar por algún otro mecanismo sobre el sistema endócrino. Además, en general, estas moléculas no son producidas en el cuerpo. Si bien hasta ahora se ha estudiado su impacto sobre peces, moluscos y anfibios de manera creciente, es aun necesario determinar el grado real de afectación a la salud humana bajo exposiciones crónicas a estos compuestos. Además, la preocupación por estas sustancias se justifica por la similitud en los sistemas endócrinos de los seres humanos con los de otros seres vivos en los que se ha identificado efectos de los disruptores endócrinos. La misma EEA (2005) comenta que algunas enfermedades tienen un origen endócrino, como el cáncer en tejidos dependientes de hormonas (como el pecho, el útero, la próstata y los testículos); incluso, aunque no lo menciona la EEA (2005), la tiroides puede ser afectada también por los disruptores endócrinos. Shammas (2007) también menciona que la edad a la cual un individuo se expone de forma crónica a los disruptores endócrinos es de importancia, y que el efecto es más grave cuando esta exposición es a temprana edad o durante el desarrollo fetal. Si bien las evidencias más notables del efecto de los disruptores endócrinos están en los animales, a nivel mundial se ha determinado una reducción de 50% en el conteo de espermatozoides en las últimos 73 años (EEA, 2005) y un crecimiento en la incidencia de cáncer de mama y de próstata, lo cual puede ser vinculado por el incremento de estas moléculas en el ambiente (Naz, 1999; Chhanda, 2000; Triendl, 2001).

La Comisión Europea DG ENV, mediante el trabajo encomendado a BKH Consulting Engineers (BKH, 2000), ha publicado una lista de 66 sustancias consideradas como disruptores endócrinos, clasificadas de acuerdo con su importancia ante una exposición. En esta lista se encuentran compuestos ya reportados por varios investigadores, al mismo tiempo que otros compuestos que aparecen en diversos artículos científicos no están contenidos debido a la alta incertidumbre en los resultados. Entre las sustancias contenidas en el anexo 13 del documento están el Resorcinol, el Butil-Bencil-Ftalato (BBF) y el Dicloro Difenil Tricloroetano (DDT). La exposición directa o indirecta a compuestos fenólicos como el Resorcinol, que en su mayoría son tóxicos, puede afectar además los procesos controlados por hormonas en muchos seres vivos, por lo que varios son incluidos entre los Disruptores Endócrinos (Pardeshi y Patil, 2009; Coleman *et al.*, 2005).

Numerosas moléculas son capaces de causar interferencias en el sistema endócrino, las cuales pueden usarse como plaguicidas, surfactantes, plastificantes, fármacos, anticonceptivos, adhesivos, materiales de uso industrial diverso, etc. (Shammas, 2007; EEA, 2005; BHK, 2000). Algunas de importancia y reconocida capacidad de ser disruptores endócrinos se presentan en la Tabla 1, donde la Categoría 1 se refiere a sustancias que han sido estudiadas y en al menos un caso se tienen evidencia efectos en organismos.

Los disruptores endócrinos pueden clasificarse de acuerdo con la forma en la que afectan al Sistema Endócrino y de acuerdo con la familia química a la que pertenecen. Así, de acuerdo con Shammas (2007) y USEPA (2001), pueden ser:

- a) Químicos que imitan, que bloquean o que desencadenan respuestas anormales.
- b) Compuestos policlorados, plaguicidas, organotinas, aAlquilfenoles, ftalatos, hormonas naturales y esteroides sintéticos, aditivos para plásticos, fármacos, anticonceptivos, fito-estrógenos, aditivos industriales, metales, etc.

En la Figura 6 se presentan imágenes de anfibios, tomadas del trabajo de Hecker *et al.* (2006), donde se evidencía claramente uno de los efectos de los disruptores endócrinos en los seres vivos. Hasta ahora, no hay datos suficientes sobre el efecto de estas sustancias en personas, pero algunos se han obtenido debido a exposiciones crónicas o a accidentes con exposiciones agudas. De estos, algunos tratan sobre la bioacumulación de disruptores endócrinos en la leche materna y de su transporte a través de la placenta al bebé en desarrollo. A pesar de que varios compuestos que pueden estar presentes en la leche materna son dañinos (varios de ellos son disruptores endócrinos), la ingesta no siempre pone en riesgo la salud de los infantes por la baja cantidad ingerida, esto de acuerdo con un estudio efectuado en Alemania (Przyrembel *et al.*, 2000). En buena parte, la presencia de estas sustancias en la leche materna, que proviene de exposiciones oral, cutánea y aérea, puede ser evitada. Así, además de la preocupación por el consumo de agua contaminada con disruptores endócrinos, está aquella por los alimentos en los que pueda haber bio-acumulación de este tipo de moléculas.

**Tabla 1. Efectos de disruptores endócrinos pertenecientes a la Categoría 1 (Datos selectos de BHK, 2000; USEPA, 2013a). ↑ es incremento, ↓ es decremento y () muestra las sustancias del grupo.**

<b>Molécula</b>	<b>Efectos</b>
<b>Clordanos (2)</b>	Toxicidad testicular
<b>Kepone (Clordecona)</b>	Desarrollo de espermatozoides ↓
<b>Mirex</b>	Descenso de testículos ↓
<b>Toxafeno</b>	Tumores de tiroides ↑
<b>DDTs (3)</b>	Ciclo reproductivo o estral ↑; ovulación ↓ grosor de la pared del óvulo ↓; peso del útero ↑
<b>Vinclozolin</b>	Niveles de testosterona ↓; malformación de órganos sexuales ↑
<b>Maneb</b>	Síntesis de la hormona tiroidea ↓
<b>Metam Natrium</b>	Efectos neuro-endócrinos en la pituitaria
<b>Thiram, Amitrol y Zineb</b>	Síntesis de la hormona tiroidea ↓
<b>Gamma-HCH Lindano</b>	Masa testicular ↓; apertura vaginal ↓; peso del útero ↓
<b>Linuron</b>	Peso de órganos sexuales ↓
<b>Atrazina</b>	Pseudo-embarazos ↑; ciclo reproductivo irregular; receptores de andrógenos ↓; sistema cardiovascular
<b>Acetoclor y Alaclor</b>	Niveles de hormona tiroidea ↓
<b>Nitrofeno</b>	Efectos en la tiroides
<b>Hexaclorobenceno</b>	Efectos testiculares; efectos en los ovarios; niveles de testosterona
<b>Tributiltina (18), Trifeniltina (2), Tri-n-propiltina (TPrT), Tetrabutiltina (TTBT)</b>	Imposex (efecto en las hembras de moluscos en el que desarrollan órganos sexuales masculinos)
<b>4-ter-Octil fenol</b>	Apertura vaginal ↑; peso del útero ↑
<b>Nonilfenol</b>	Peso del útero ↑; peso testicular ↓; nivel de vitelogenina ↑
<b>Butilbencilftalato (BBP)</b>	Peso testicular ↓; producción de espermatozoides ↓; niveles de testosterona ↓
<b>Di-(2-etilhexil) ftalato (DEHP)</b>	Peso de órganos sexuales y producción de espermatozoides ↓; nivel de testosterona ↓
<b>Di-n-butilftalato (DBP)</b>	Atrofia testicular y prostática
<b>Bisfenol A (BPA)</b>	Proporción de sexos sesgada; tamaño de próstata ↑; secreción de prolactina ↑; cornificación vaginal persistente; apertura vaginal ↑
<b>PCBs (9)</b>	Efectos en la tiroides; peso del útero ↑; endometriosis; receptores de progesterona ↑; Peso del útero ↓ ↑; niveles plasmáticos de T4 ↓; longitud del ciclo reproductivo ↑; problemas en la glándula del timo.
<b>PBBs = Bifenilos bromados</b>	Nivel de hormona tiroidea ↓; niveles de hormona sexual ↓
<b>Dioxinas/Furanos (3)</b>	Inducción de AHH (hidroxilasa aril hidrocarbonada) hepática; peso del útero ↓; Número de espermatozoides ↓; efectos en la tiroides; neoplasias.
<b>Benzopireno</b>	Dificultades reproductivas; mayor riesgo de cáncer
<b>2,4-D</b>	Problemas en la glándula adrenal, en el hígado y en los riñones
<b>3,4-Dicloroanilina</b>	Síntesis de andrógenos
<b>1,2,4-triclorobenceno</b>	Cambios en las glándulas adrenales.
<b>4-Nitrotolueno</b>	Peso del útero
<b>Glifosato</b>	Problemas en el riñón y dificultades reproductivas
<b>Estireno</b>	Secreción de prolactina ↑; efectos en la pituitaria
<b>Resorcinol</b>	Metabolismo de las hormonas T4 y T3 ↓; efectos en la tiroides
<b>Triclosan</b>	Altera la homeostasis de la hormona tiroidea



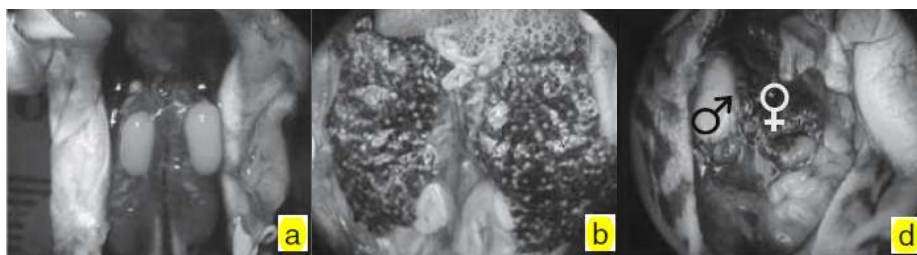


Figura 6. Efectos de los disruptores endócrinos en anfibios (Imágenes del trabajo de Hecker *et al.*, 2006). a: gónadas normales de un macho; b: ovarios de una hembra; c: mezcla de gónadas en un mismo organismo

### 3.4.1 Presencia en agua y agua residual

Los disruptores endócrinos que provienen de la actividad humana son moléculas sintéticas con muchas aplicaciones. Por ello, debido al bajo tratamiento de las aguas residuales municipales e industriales, es de esperar su presencia en prácticamente cualquier lugar del planeta. En la literatura científica, hay una gran cantidad de trabajos sobre disruptores endócrinos, con un total histórico acumulado de entre 9,824 y 11,161 artículos científicos sobre disruptores endócrinos reportados en el sitio electrónico de ScienceDirect (Elsevier, 2013) solamente, cuya progresión histórica es presentada en la Figura 7, basada en dos criterios de búsqueda (Endocrine disruptor, Endocrine disrupting compound). En esta Figura se aprecia el aun creciente interés de la comunidad científica internacional en el tema de los disruptores endócrinos desde muy diversos enfoques, como la cuantificación, la identificación, el tratamiento, etc.

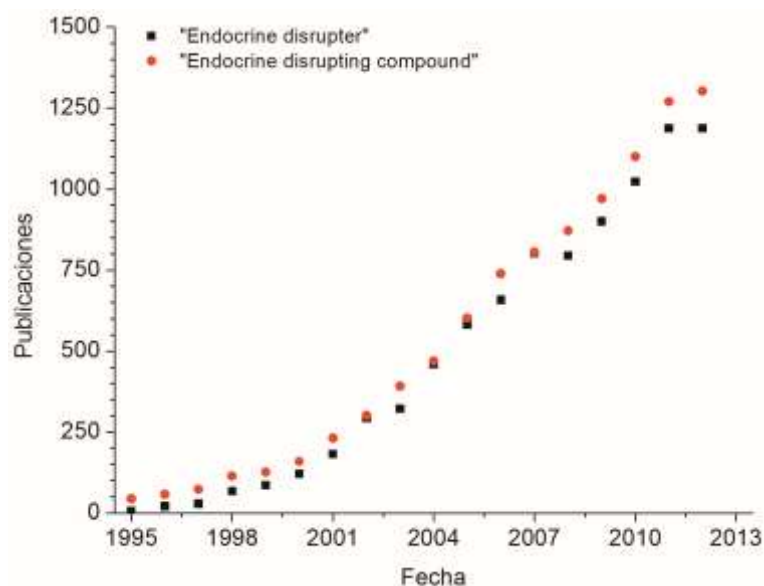


Figura 7. Tendencia en la investigación científica internacional sobre disruptores endócrinos de acuerdo al número de publicaciones (Elsevier, 2013)

En el agua de diversas regiones del mundo se han encontrado y cuantificado disruptores endócrinos. Petrovic *et al.* (2004) presentan una revisión histórica de información sobre estas moléculas en diversas matrices ambientales, y reportan que hay un reparto en el predominio de grupos de disruptores endócrinos de acuerdo con la cercanía de zonas industriales o domésticas. Así, los alquil-fenoles y sus derivados se encuentran en mayor concentración en áreas industriales y agrícolas, de igual forma que los plastificantes; por otra parte, las hormonas, anticonceptivos, los productos de cuidado personal, los fármacos humanos y veterinarios, así como los retardadores de flama tienen un origen más disperso. De este trabajo se extrajo la información presentada en la Tabla 2, donde se presentan los intervalos de concentración en aguas de diversos disruptores endócrinos.

**Tabla 2. Intervalos de concentración de varios disruptores endócrinos en agua**

<b>Compuesto</b>	<b>Lugar</b>	<b>Concentración (ng/L)</b>
<b>Etoxilatos, carboxilatos de nonil-fenol, nonil fenol, octil-fenol; sistemas acuáticos diversos.</b>	España, Alemania, Estados Unidos, Canadá, Japón, Italia, Croacia, Noruega, Israel.	10 a 38,500
<b>Fármacos de Fenazona, Estrógenos y proestrógenos naturales y sintéticos; agua potable</b>	Alemania, Inglaterra.	0.1 a 900
<b>Fármacos y antibióticos diversos (101 especies); agua subterránea</b>	Alemania	Hasta 7,300
<b>Fármacos, antibióticos, Estrógenos y pro-estrógenos naturales y sintéticos, Esteroides; ríos</b>	Alemania, Inglaterra, España, Estados Unidos, Canadá	0.1 a 6,000

En el caso de México, se han efectuado algunos estudios para cuantificar disruptores endócrinos y otros compuestos en aguas superficiales y subterráneas, en sedimentos y en organismos vivos (Carvalho *et al.*, 2009; Gibson *et al.*, 2010; Gibson *et al.*, 2007; Felix Cañedo *et al.*, 2013; Chávez *et al.*, 2011; Harris *et al.*, 2012; Metcalfe *et al.*, 2013; Cowan y Tajima, 2006; Zapata et al., 2005). Para el caso de su presencia en agua, algunos de los principales compuestos, su concentración y el lugar se presentan en la Tabla 3.

Algunos disruptores endócrinos orgánicos son susceptibles de transformarse en el ambiente y en las plantas de tratamiento de aguas residuales debido a varios procesos, como la fotólisis, la biodegradación, la oxidación, la lixiviación, la volatilización y la adsorción (Belgiorno *et al.*, 2007). Sin embargo, varios de ellos son recalcitrantes o se adsorben a partículas, lo cual hace que la fotólisis y otros procesos de destrucción de estas moléculas sean menos eficientes.

**Tabla 3. Principales disruptores endócrinos encontrados en aguas mexicanas**

Lugar/matriz	Molécula	Concentración (ng/L)	Referencia
<b>Acuífero de la costa caribeña de Yucatán</b>	Naproxeno	3.19	Metcalfé <i>et al.</i> , 2011.
	Ibuprofeno	4.19	
	Triclosan	0.81	
	Cafeína	12.5	
	Fenantraceno	2.12	
<b>Zona lacustre de Xochimilco</b>	Triclosan	1 – 87	Díaz <i>et al.</i> , 2009.
	Pentaclorofenol	0 – 17	
	Bisfenol A	0 - 150	
<b>Agua residual de la ciudad de México que llega a Tula, Hidalgo.</b>	Naproxeno	742 – 1,406	Gibson <i>et al.</i> , 2010.
	Ibuprofeno	7,267 – 13,589	
	Diclofenaco	2,052 – 4,824	
	4-nonil fenoles	1,989 – 39,326	
	Triclosan	84 – 1,032	
	Bisfenol A	148 – 3,750	
	Carbamazepina	84 – 240	
<b>Agua residual de la ciudad de México, Emisor Central.</b>	Naproxeno	15.22 ± 1.76, 16.65 ± 3.48	Gibson <i>et al.</i> , 2007.
	Ibuprofeno	4.38 ± 0.62, 5.09 ± 1.20	
	Diclofenaco	1.72 ± 0.38, 6.36 ± 0.38	
	4 nonil fenoles	22.4 ± 3.3, 11.0 ± 1.1	
	Triclosan	2.04 ± 0.29, 0.66 ± 0.04	
	Bisfenol A	2.50 ± 0.36, 0.77 ± 0.05	
	Estrona	0.080 ± 0.013, 0.044 ± 0.001	
	DEHP	702 ± 49, 356 ± 55	
	DEHP	702 ± 49, 356 ± 55	
<b>Manantial de Cerro Colorado, Tula, Hidalgo.</b>	Naproxeno	0.8 ± 0.2, 0.9 ± 0.03	Gibson <i>et al.</i> , 2007.
	Ibuprofeno	2.2 ± 1.2, 0.8 ± 0.3	
	Diclofenaco	No cuantificable	
	4 nonil fenoles	8 ± 2, 1.8 ± 2.3	
	Triclosan	1.3 ± 0.2, 1.12 ± 0.16	
	Bisfenol A	0.4 ± 0.17, 0.41 ± 0.21	
	Estrona	0.17 ± 0.02, 0.16 ± 0.02	
	DEHP	25 ± 3, 6.6 ± 3.6	
	DEHP	25 ± 3, 6.6 ± 3.6	
<b>Agua potable de la ciudad de México (soterranea, superficial y combinada).</b>	Ácido salicílico	1 – 106	Cañedo <i>et al.</i> , 2013.
	4 – nonil fenoles	7 – 517	
	Triclosan	1 – 5	
<b>Planta de tratamiento de aguas residuales Cerro de la Estrella</b>	Nonilfenoles	1567 (Influente) 494 (Efluente)	Díaz <i>et al.</i> , 2009
	Triclosan	179 (Influente) 25(Efluente)	
	Bisfenol A	67.7 (Influente) 4.40 /Efluente)	

### 3.4.2 Resorcinol

El Resorcinol o hidroxiquinona es una molécula aromática con un peso molecular de 110.11 g/mol, con constantes de disociación ácido-base ( $pK_a$ ) de 9.5 y 10.1 (Moffot *et al.*, 2004), usada en procesos industriales (50% del Resorcinol se usa en la industria del hule y 25% en adhesivos para madera; WHO, 2006) y en productos de uso cotidiano. La estructura química del resorcinol se presenta en la Figura 8. Este compuesto es ampliamente usado en los sectores industrial y doméstico en todo el mundo. De acuerdo con WHO (2006), se usa en la elaboración de hules, adhesivos para madera, retardadores de flama, estabilizadores UV, colorantes, meta-amino-fenoles, tintes para cabello, productos farmacéuticos y otras aplicaciones menores, dando un consumo total de 44,801 ton en el año 2001. Además, el Resorcinol es una molécula ampliamente presente en la naturaleza con fuentes como las habas, setas, hojas de tabaco (humo de cigarrillos) y como producto secundario de la oxidación de sustancias húmicas.

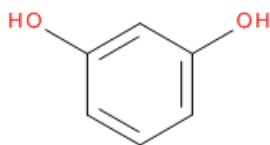


Figura 8. Molécula de Resorcinol

En la etapa de uso, los productos farmacéuticos y los tintes para el cabello suman, en partes aproximadamente iguales, el 89% de las emisiones al agua. En Europa se estima (WHO, 2006) en 150.1 ton las descargas anuales de Resorcinol al agua correspondientes al uso de fármacos y tintes. Extrapolando esto a nivel global, se estima en 450 ton de este fármaco los vertidos a las aguas residuales municipales anualmente, pero no es posible establecer que la concentración sea siempre baja debido a que esta molécula se vierte al agua en tandas y no en forma continua.

De acuerdo con datos de Sigma-Aldrich (2013), esta molécula afecta al linfocito humano y no debe ser vertida al drenaje pues es altamente tóxica para los organismos acuáticos. La Comisión Europea (2003) considera que puede inducir alteraciones en la tiroides, debido a la inhibición de las enzimas peroxidasa porcinas en concentraciones desde 0.3  $\mu\text{g/L}$ , y también puede inhibir la actividad de la enzima lactoperoxidasa a partir de 0.22 mg/L; además, también establece que es a partir de 100 mg/L que causa daños teratogénicos en peces Cebra. Por otra parte, WHO (2006) indica, tras una exhaustiva revisión de estudios científicos, que el Resorcinol no afecta de manera importante (en exposiciones cutáneas, en el aire, ni en orales a corto y mediano plazo) a animales de laboratorio, salvo algunas excepciones como en cambios en la masa de la glándula renal en ratones (dosis de 28 a 225 mg/kg durante cinco días).

En estudios a corto y mediano plazo reportados por WHO (2006) no se encuentran efectos genotóxicos del Resorcinol en estudios *in vitro* con células de *Escherichia coli*, *Salmonella typhimurium*, hámster y humano, salvo en un estudio en el que se observan aberraciones en los cromosomas de células CHL (*Chinese hamster lung*) y CHO (*Chinese hamster ovary*), con y sin S9 (fracción de las células, comúnmente del hígado, que contiene el citosol y los microsomas después de 20 min de centrifugación a 9000 g; Wikipedia, 2013a). En el mismo documento de WHO (2006) se establecen resultados donde sí se obtienen efectos en la glándula tiroides para exposiciones *in vivo* en dosis de Resorcinol vía oral (agua, alimentos y alimentación por sonda) para ratas de laboratorio; sin embargo, esto no ocurre en la totalidad de los estudios reportados. En estos estudios en los que se observan efectos, las dosis de Resorcinol reportadas dependen de la masa de los animales, el tiempo de exposición y la concentración en el agua, la cual puede ser tan baja como 0.004% (40 mg/L). En ecosistemas acuáticos, WHO (2006) y Lynch *et al.* (2002) indican que hay efectos en especies sensibles (*Daphnia magna*) desde 0.25 mg/L, aunque en otras muchas especies, los efectos se cuantifican a partir de 32 mg/L.

Por otra parte, Lynch *et al.* (2002) estudiaron el efecto del Resorcinol en la glándula tiroides y concluyó que en las concentraciones encontradas en agua, esta molécula no debería causar efectos adversos. Así, se considera que el Resorcinol puede actuar sobre la tiroides, con controversia en que si a bajas dosis tiene o no este tipo de efecto, pero con el hecho de que lo tiene en exposiciones crónicas o a altas concentraciones. Además, el Resorcinol es una molécula fenólica, por lo cual debe ser tratada con cautela por la toxicidad que los fenoles tienen en términos generales.

La exposición al Resorcinol proviene de la liberación al ambiente (principalmente al agua) de emisiones de la producción, procesamiento y uso final de colorantes para el pelo, fármacos, plantas conversión de carbón, industrias del hule y en la minería de los esquistos bituminosos, siendo las fuentes de liberación al agua más importantes, el uso doméstico de colorantes para el cabello y fármacos. En Europa se estima en 150.1 ton las emisiones anuales de Resorcinol al agua correspondientes al uso de fármacos y tintes (WHO, 2006). Extrapolando esto a nivel global, las emisiones a las aguas residuales municipales anuales se estiman en 450 ton de este fármaco, pero no es posible establecer que la concentración sea siempre baja debido a que esta molécula se vierte al agua en tandas y en forma intermitente.

El Resorcinol se encuentra principalmente en el agua, luego en sedimentos, aire y organismos (baja bio-acumulación). De acuerdo con Perbet *et al.* (1979), el Resorcinol es susceptible de fotólisis y fotooxidación cuando soluciones diluidas se exponen a oxígeno disuelto, con la obtención de tri-

hidroxibenceno e hidroxi-benzoquinona. De acuerdo con Moussavi (1979), el Resorcinol requiere un tiempo de 1,612 h para la auto oxidación (25°C, pH = 9).

**Tabla 4. Degradación de Resorcinol mediante microorganismos**

Condiciones e inóculo	Concentración inicial (mg/L)	Resultados	Referencia
<b>Aerobias, lodos activados (30 mg/L)</b>	100	66.7% de degradación tras 14 días	MITI (1992)
<b>Aerobias, lodos activados aclimatados (1,100 mg/L)</b>	50 – 1000 (como DQO)	97% después de 4 días	Wellens (1990)
<b>Aerobias, lodos activados (tiempo de residencia hidráulico de tres horas, por cinco días)</b>	138 500	130 mg/L: 95 – 100% 500 mg/L: > 60%	Gubser (1969)
<b>Anaerobias, lodos activados aclimatados</b>	500	36% después de 195 días	Blum <i>et al.</i> (1986)
<b>Anaerobias, lodos activados aclimatados</b>	500	83% después de 245 días	Blum <i>et al.</i> (1986)
<b>Anaerobias, reactor UASB (tiempo de residencia hidráulico de entre dos y diez días)</b>	90	95% después de 110 días de aclimatación	Chou <i>et al.</i> (1979)
<b>Anóxicas, reactor UASB, aclimatación por cinco a veinte días, tiempo de residencia hidráulica de 2,083 días, mezclas binarias de fenoles.</b>	250	86%	Godbole y Chakrabart (1991)
<b>Anaerobias, reactor UASB aclimatado por cincuenta a cien días, tiempo de residencia hidráulica de 2 a 4 h, mezclas binarias de fenoles.</b>	250	95%	Latkar y Chakrabarti (1994)
<b>Reactor UASB anaerobio, aclimatado por 325 días, 8 h de residencia hidráulica,</b>	50 a 250, combinado con catecol para sumar 1,000 mg/L.	35 a 90% (disminuyó al aumentar el Resorcinol inicial)	Subramanyam y Mishra (2008)
<b>Reactor SBR aerobio, con mezcla de fases de llenado y reacción variable, 2,010 a 4,510 mg/L de sólidos suspendidos.</b>	10 a 220	40 a 86% (sube al incrementar la fracción del llenado con aeración; disminuye al incrementar C <sub>0</sub> )	Sharma <i>et al.</i> (2010)

Notas: 1. véase sección 3.6 para la descripción general de los parámetros de los sistemas de tratamiento de aguas aquí mencionados.

El Resorcinol puede ser removido mediante la acción de microorganismos adaptados a su presencia, con eficiencias desde 60 hasta 99% (Tabla 4). Sin embargo, los tiempos de aclimatación hacen ponderar el uso de sistemas biológicos en la remoción de Resorcinol del agua son excesivos. Además, no se han encontrado estudios donde se analice la presencia de Resorcinol en los lodos biológicos, de forma que no se puede saber fácilmente si todo el contaminante es removido por

oxidación biológica o por adsorción en la masa bacteriana (transferencia del contaminante a la fase sólida de la biomasa, ya sea como flóculos o como película).

### 3.5 Legislación mexicana relacionada con la calidad del agua.

En México, la calidad del agua se regula en algunas normas oficiales mexicanas (NOM), las cuales pueden ser divididas en aquellas sobre la calidad del agua para consumo humano y sobre la calidad del agua residual tratada. En la Tabla 5 se presenta un resumen de las NOM aplicables. Es de particular importancia el establecer que en ninguna norma sobre agua residual tratada se considera a los contaminantes de preocupación emergente, como los disruptores endócrinos.

**Tabla 5. Normas oficiales mexicanas (NOM) sobre calidad del agua y del agua residual**

Clave de la NOM	Resumen
<b>NOM-001 SEMARNAT-1996</b>	Fija los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Para materia orgánica, regula DBO y sólidos.
<b>NOM-002 SEMARNAT-1996</b>	Fija los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal. Para materia orgánica, regula DBO y sólidos.
<b>NOM-003-SEMARNAT-1997</b>	Fija los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios al público. Para materia orgánica, regula DBO y sólidos.
<b>NOM-014-CONAGUA-2003</b>	Establece los requisitos para la recarga de acuíferos con agua residual tratada. Para el control de la materia orgánica, regula DBO y COT, así como los parámetros de la NOM-127-SSA1-1994.
<b>NOM-015-CONAGUA-2007</b>	Regula la infiltración artificial de agua a los acuíferos. Se refiere al agua de lluvia y escorrentías superficiales y no al agua residual. Indica que requiere un tratamiento previo a la infiltración. Para la materia orgánica, regula grasas y aceites, materia flotante y sólidos.
<b>NOM-127-SSA1-1994</b>	Establece la calidad del agua para uso y consumo humano. Para la materia orgánica, regula varios hidrocarburos aromáticos y plaguicidas (concentraciones en el rango de µg/L).
<b>NOM-201-SSA1-2002</b>	Fija la calidad del agua y del hielo para consumo humano envasados y a granel. Para la materia orgánica, referencia la NOM-127-SSA1-1994 y regula el formaldehído, los trihalometanos y las sustancias activas al Azul de Metileno (SAAM).

### 3.6 Tratamiento de aguas residuales y su situación en México

Las aguas residuales deben ser tratadas antes de que lleguen a cuerpos y cauces naturales para evitar su daño, así como afectaciones a la salud humana debida a enfermedades vinculadas con el agua. En México, se trata 37% de las aguas residuales municipales y 19% de las industriales (CONAGUA, 2011). Del agua tratada, el grado de tratamiento no es homogéneo ni, necesariamente, el adecuado para lograr un efluente que no contamine al ambiente. De acuerdo con SEMARNAT (2011), en todo el país hay 2289 plantas de tratamiento de aguas residuales (PTARs) municipales

(excluyendo industrias, hospitales, centros comerciales y otras fuentes no municipales, las cuales tienen una capacidad operativa de 97,640 L/s (Figura 9). De ellas, 13 usan *tratamiento primario avanzado (TPA)*, 250 usan diversos tipos de tratamiento primario, 2085 llegan hasta tratamiento secundario, y solamente cuatro plantas llegan hasta tratamiento terciario; el resto usa otras tecnologías.

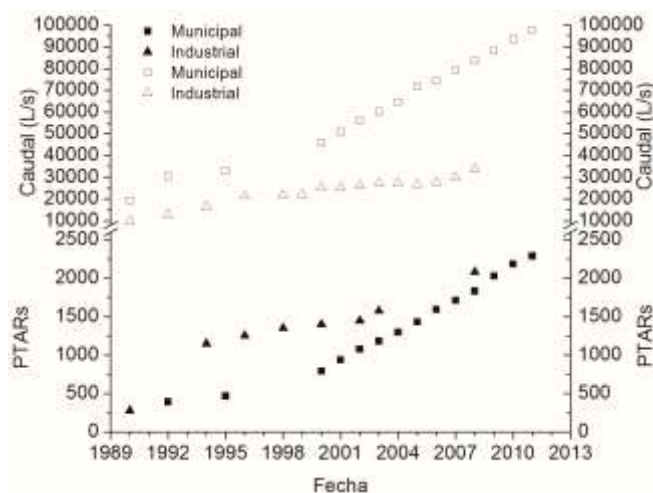


Figura 9. Progresión histórica del tratamiento de aguas residuales municipales e industriales en México (CONAGUA, 2011; Comité Intersecretarial de Cambio Climático, 2006).

De acuerdo con el tipo de contaminantes y la tecnología usada para removerlo del agua, el tratamiento de aguas residuales puede ser subdividido en tres etapas, denominadas *tratamiento primario*, *tratamiento secundario* y *tratamiento terciario*, las cuales no son obligatorias en una instalación determinada y cuya presencia depende siempre de la calidad del agua a tratar (aquí queda en evidencia la importancia de un muestreo bien hecho, con datos representativos de variaciones horarias y en varias temporadas del año, así como un manejo adecuado de las muestras; APHA, AWWA, WEF, 2012) y de la norma que se cumplirá (o de las condiciones particulares de descarga fijadas por SEMARNAT, en su caso). Esto es, en una planta de tratamiento de aguas residuales puede necesitarse, por ejemplo, de tratamiento primario y secundario, mientras que en otra, solamente tratamientos secundario y terciario; etcétera.

### 3.6.1 Tratamiento primario

Este tratamiento consiste en operaciones físicas y químicas (a veces denominadas *operaciones unitarias* y *procesos unitarios*, respectivamente), enfocadas a retirar los contaminantes de mayor tamaño y densidad, así como a acondicionar la corriente de agua para que los equipos de las etapas posteriores no resulten dañados por la presencia de sólidos grandes, pH extremo, grandes



variaciones en el caudal, partículas abrasivas, grasas, etc. Se le denomina primario solamente porque suele ser la primera etapa tras la recepción del agua residual. Los procesos más importantes que pueden tenerse en esta etapa son:

a) Cribado y reducción de tamaño. Es a través de rejillas y cribas que se remueven materiales sólidos de gran tamaño, como botellas de plástico (PET, HDPE, etc.), bolsas, tapa-roscas, telas, cáscaras, semillas, etc. Puede combinarse la reducción de tamaño.

b) Desarenado. Se aprovecha la diferencia en la densidad de las arenas, semillas de café, cáscaras de huevo y otros sólidos densos y no putrescibles con respecto a la del agua, de manera que, en tanques de diferentes geometrías, se dé tanto el tiempo de residencia hidráulico como la baja velocidad horizontal del agua que son necesarios para que los sólidos sedimenten.

c) Igualación. Consiste en amortiguar las variaciones en el caudal de aguas residuales a tratar mediante su estadía en uno o más tanques durante los periodos de mayor flujo, para posteriormente extraerla y conducirla a las siguientes etapas. Esta operación puede realizarse *on-line* y *off-line*. En la Figura 10 se presentan los sistemas de igualación *on-line* y *off-line*.

d) Neutralización (de pH). Consiste en la adición de ácidos o bases concentrados para que el pH sea neutro (entre 6.5 y 8, aproximadamente). De entre las opciones, el ácido clorhídrico, el hidróxido de sodio y los carbonatos/bicarbonatos son las sustancias de mayor conveniencia; la cal no es la opción más conveniente (para elevar el pH), pero es ampliamente usada (Metcalf & Eddy, 2004).

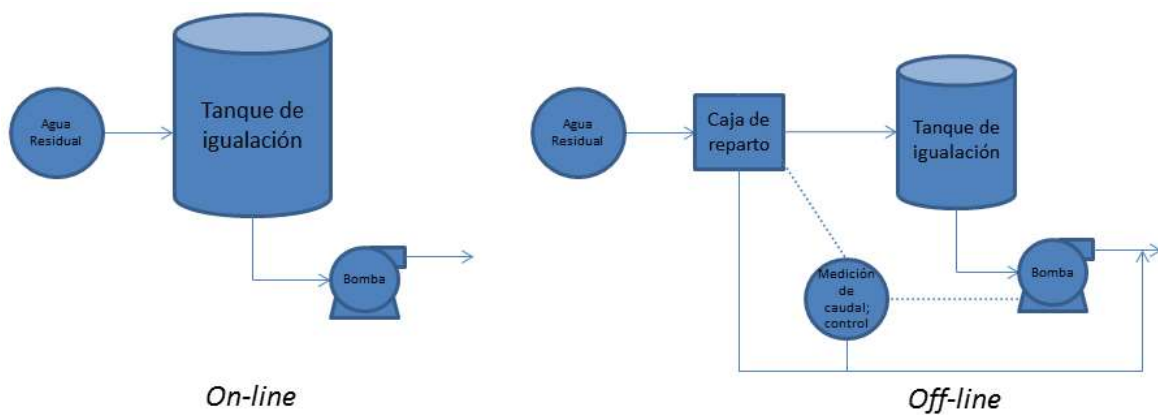


Figura 10. Igualación del caudal de agua residual *on-line* y *off-line*

e) Remoción de grasas y aceites. Cuando en el influente hay grasas y/o aceites en concentración importante, es necesaria su remoción. Comúnmente, estas sustancias

están emulsionadas o suspendidas. Por lo general, las grasas y los aceites de las aguas residuales municipales son biodegradables, pero el tiempo necesario para su oxidación biológica, la generación adicional de lodos que esto implica, la formación de depósitos en tuberías y paredes de equipos y la relativa facilidad de separación del agua hacen que sea más recomendado el separar estas sustancias antes de seguir con otras etapas.

f) Coagulación – floculación. Cuando las partículas orgánicas remanentes en el agua residual son de lenta sedimentación, o cuando se desea eliminar dureza, nutrientes y/o algunos metales, se agrega al agua una sustancia (coagulante) que hace que estas partículas se agrupen y formen otras, llamadas flóculos, de mayor tamaño y mejores características de sedimentación. El pH y la dosis de coagulante son factores clave para tener una buena eficiencia en este proceso.

g) Sedimentación primaria. Es en esta operación que el agua es liberada de partículas de naturaleza orgánica, putrescibles (biodegradables) mediante decantación en un tanque (sedimentador primario). Si se adicionaron coagulantes, es en este tanque donde se les permite también sedimentar. Esta operación es de gran importancia pues es capaz de eliminar, de manera simple, alrededor de 35% de la DBO y entre el 55 y 60% de los SST.

### **3.6.2 Tratamiento primario avanzado.**

Es un sistema de tratamiento primario mejorado, en el cual típicamente se adicionan reactivos químicos para incrementar la separación de sólidos o se incorpora una etapa de filtración posterior al sedimentador. Así, además de las etapas de cribado e igualación (de ser necesarias), antes de la sedimentación primaria se adicionan reactivos, los cuales mejoran la eficiencia de sedimentación. Además, se necesita desinfectar el efluente para cumplir con la normatividad aplicable. Aquí se obtiene una corriente de lodos fisicoquímicos y una de sólidos de filtración (en su caso).

### **3.6.3 Tratamiento secundario**

Este es un proceso de tratamiento de gran importancia en la remoción de materia orgánica biodegradable disuelta, coloidal y en suspensión. El principio general del tratamiento secundario es que, mediante el metabolismo microbiano de la materia orgánica del agua residual, ésta es cambiada de fase, de manera que termina en una fase sólida y de tamaño y densidad tales que su sedimentación (o filtración en los sistemas de membrana) es factible y permite retirar la materia orgánica como una corriente de sólidos suspendidos. Los principales microorganismos involucrados

son bacterias, pero también son de importancia los hongos, así como las especies de niveles tróficos superiores que controlan las poblaciones bacterianas, como los protozoarios y los rotíferos.

Los procesos microbiológicos pueden ser efectuados por organismos aerobios, facultativos y/o anaerobios, los cuales pueden ser sometidos a condiciones aerobias, anóxicas y/o anaerobias, lo cual hace que la gama de condiciones de tratamiento sea amplia, pues pueden combinarse microorganismos y condiciones en un reactor bajo diferentes tiempos, en secuencia (sistemas SBR) o en varios reactores operando todos en continuo.

Por otra parte, los microorganismos involucrados en el tratamiento secundario pueden estar suspendidos en el agua (sistemas de biomasa en suspensión), inmovilizados en un material de soporte generalmente inerte (sistemas de película biológica) o en una combinación de ambas formas. Algunos de los sistemas más representativos diseñados para el tratamiento secundario de aguas residuales son:

a) Lodos activados (es el sistema más usado en el mundo). Consiste en un reactor biológico aerobio en el que se pone en contacto el agua residual, la biomasa y la fuente de oxígeno. Parte integral de este sistema es su sedimentador.

b) Lagunas y Estanques. Son grandes biorreactores donde se permite que el agua residual este en contacto con la biomasa por periodos prolongados, ya sea con o sin aireación y mezclado. Producen menos lodos que el sistema de Lodos activados.

c) Filtros percoladores. Reactores de película biológica no inundado en los que el agua desciende como una película por los intersticios del material de empaque sobre el que está la biomasa. El oxígeno entra en contacto con el agua y los microorganismos por convección natural.

d) Contactores biológicos rotatorios o Biodiscos. Tanques en los que giran a muy baja velocidad discos de materiales plásticos, sobre los cuales se forma una película bacteriana. Esta película entra en contacto con el agua residual y con el aire de manera alternada.

e) Reactores discontinuos o SBR. Consisten en reactores, ya sea de biomasa suspendida o en película, en los que se el llenado, la reacción, la separación de la biomasa y el vaciado se alternan en el tiempo, en el mismo reactor.

f) Humedales. Sistemas construidos a semejanza de los biomas del mismo nombre. Se favorece una simbiosis entre bacterias y vegetales, de manera

que las bacterias tratan el agua y reciben oxígenos de las plantas, brindándoles nutrientes a cambio.

g) Contactores anaerobios. Semejante a Lodos activados, pero sin el aporte de aire y con sistemas para colectar el biogás producido.

h) Reactores RAFA (UASB en inglés). En un mismo reactor biológico continuo se tiene la reacción y la separación de la biomasa, que se encuentra como gránulos (tipo de biopelícula), así como la generación de biogás. Aquí el agua asciende y mezcla los gránulos dentro del reactor. Usado en el sector industrial ampliamente.

Es importante comentar que, una vez que los microorganismos culminan de remover la materia orgánica del agua, es necesario separarlos de ella, por lo que esta etapa debe considerarse parte integral de los sistemas biológicos. La separación agua – microorganismos y agua – materia orgánica floclenta puede efectuarse en el mismo reactor en un tanque especialmente diseñado para ello: el sedimentador secundario.

#### **3.6.4 Tratamiento terciario**

Este tipo de tratamiento se le da al agua residual proveniente, comúnmente, de un tratamiento biológico, para remover materia orgánica y sólidos más allá de lo que permite el tratamiento secundario, remover sólidos para lograr una mejor desinfección, remover nutrientes para cumplir normatividad o proteger cuerpos de agua, remover contaminantes inorgánicos y orgánicos específicos (metales, moléculas no biodegradables o recalcitrantes, contaminantes de preocupación emergente, etc.) o satisfacer requerimientos de reúso industrial particulares.

Las principales operaciones unitarias y procesos para efectuar el tratamiento terciario o avanzado son:

- a) Filtración profunda:
- b) Filtración superficial
- c) Micro y Ultra filtración
- d) Osmosis inversa
- e) Electrodiálisis
- f) Adsorción
- g) Arrastre con aire o vapor
- h) Intercambio iónico
- i) Procesos de oxidación avanzada (La fotocatalisis es parte de ellos)

- j) Destilación
- k) Precipitación química
- l) Oxidación química.

### 3.7 Fotocatálisis heterogénea solar

De acuerdo con Blanco (2003), la fotocatálisis puede ser definida como la “aceleración de una foto reacción química... mediante la presencia de un catalizador, la cual es diferente a una reacción de fotólisis o una reacción catalizada en fase heterogénea ordinaria. Tanto la luz como el catalizador son elementos necesarios”. De hecho, en la fotocatálisis la reacción ocurre solo cuando se cuenta con el conjunto de luz (radiación de una longitud de onda límite particular y de longitudes de onda menores que ésta), catalizador y medio reaccionante.

Existen dos tipos de fotocatálisis: la homogénea y la heterogénea. En la primera, el catalizador se encuentra en la misma fase que el medio de reacción, mientras que en la segunda, se tienen por lo menos dos fases: el medio de reacción (líquido o gas) y el catalizador (comúnmente sólido).

La fotocatálisis heterogénea es un proceso de tratamiento avanzado de aguas residuales y de aire contaminado donde, mediante la acción de energía radiante de longitud de onda menor que un valor límite (que depende del catalizador), se pueden oxidar hasta dióxido de carbono (proceso llamado mineralización), donde la mayoría de los contaminantes orgánicos recalcitrantes presentes (con la salvedad de tetra cloruro de carbono, Malato y Blanco, 1996) se degradan. También es posible el reducir iones metálicos a estados de valencia menos tóxicos e, inclusive, hasta su valencia cero. La fotocatálisis heterogénea es un proceso de oxidación química que ha probado ser efectivo en el tratamiento de aguas contaminadas.

En la fotocatálisis heterogénea, se aprovecha el resultado de la interacción de fotones de energía suficiente con moléculas de un catalizador en una red cristalina, en la cual se genera un electrón con alta movilidad en los cristales y un hueco en la capa de valencia. Este hueco y el electrón son las entidades que interaccionan con el medio de reacción y luego con el contaminante. En general, son las radiaciones ultravioleta y visible aquellas que tienen suficiente energía por cada fotón como para activar al catalizador y que se desarrolle la fotocatálisis. La energía mínima para activar el catalizador se denomina *Energía de Banda Prohibida o Bandgap*. Así, la fotocatálisis heterogénea se basa en la interacción de fotones de alta energía, un catalizador que es susceptible a interactuar con estos fotones y genera la migración de un electrón a la capa de conducción (generando un par hueco – electrón), especies oxidantes y reductoras presentes en la interfase

catalizador excitado – fluido y especies químicas en solución. Si la meta de tratamiento es eliminar sustancias orgánicas por su oxidación, se favorece principalmente la participación de los foto-huecos (que forman radicales ·OH al interactuar con agua) y si la meta es eliminar metales pesados (Ag, Pd, Au, Pt, Hg, Tl, U), se aprovecha la acción de los foto-electrones (Herrmann, 2005).

De entre las opciones de catalizador, el dióxido de titanio o Titania (TiO<sub>2</sub>) es el más empleado y prometedor para aplicaciones piloto e industriales de tratamiento de efluentes líquidos y gaseosos contaminados. Existen más opciones de catalizador (Tabla 6) que han mostrado un comportamiento activo en la fotocatalisis y, en algunos casos, la han efectuado utilizando fotones del rango visible ( $\lambda > 385 - 400$  nm), aunque con menores eficiencias cuánticas que en el caso del TiO<sub>2</sub>.

**Tabla 6. Energía de banda prohibida y propiedades de catalizadores usados en fotocatalisis heterogénea (Basada en Blanco, 2003 y Jiang *et al.*, 2009).**

Semiconductor	Energía de banda prohibida (E <sub>g</sub> ), eV	Longitud de onda correspondiente E <sub>g</sub> , nm	Radiación correspondiente.
BaTiO <sub>3</sub>	3.3	375	UVA
BiVO <sub>4</sub> , Monoclínico	2.4	516	Visible
BiVO <sub>4</sub> , Tetragonal	3.1	400	UVA
CdO	2.1	590	Visible
CdS	2.5	497	Visible
CdSe	1.7	730	Visible
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.2	565	Visible
GaAs	1.4	887	IR
GaP	2.3	540	Visible
SnO <sub>2</sub>	3.9	318	UVA
SrTiO <sub>3</sub>	3.4	365	UVA
TiO <sub>2</sub>	3.2	387	UVA
WO <sub>3</sub>	2.8	443	Visible
ZnO	3.2	390	UVA
ZnS	3.7	336	UVA

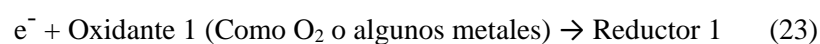
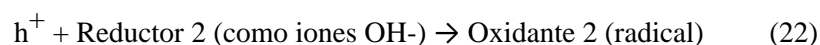
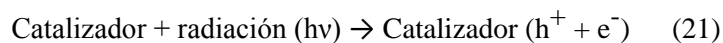
Cuando un efluente líquido contaminado ha de ser tratado mediante fotocatalisis, es necesario que no haya especies que interfieran con ella. Así, cuando un agua contaminada ha sido sometida a tratamientos que disminuyen la cantidad de sólidos suspendidos totales, cloruros, fosfatos y de materia orgánica biodegradable coloidal y disuelta (como los tratamientos primario, secundario y, de ser necesario, el terciario), de forma que su presencia no reduzca la captación de

fotones por el catalizador ni compita con la oxidación o reducción de las especies de interés (de naturaleza no biodegradable o recalcitrante), el agua puede someterse a un tratamiento mediante un sistema fotocatalítico.

### 3.7.1 Mecanismo y cinética

Al igual que pasa con la catálisis heterogénea convencional, la fotocatalisis heterogénea consta de etapas bien definidas (Jiang *et al.*, 2009; Herrmann, J. M., 2005; Treybal, R., 1999; Herrmann *et al.*, 1993):

- El reactivo es transferido de la fase líquida o gaseosa a la superficie del catalizador
- Uno o más reactivos se adsorben sobre la superficie del catalizador
- Se proporciona energía para la activación del catalizador y se da la reacción de la (s) especie (s) adsorbida (s). En particular, la activación del catalizador en fotocatalisis heterogénea se efectúa por la acción de fotones de alta energía. El catalizador recibe la energía suficiente como para que un electrón de la capa de valencia migre a la de conducción y con ello se genera un par hueco – electrón, como se muestra en las siguientes reacciones simplificadas:



- Este par hueco – electrón interactúa entonces con las especies adsorbidas, de forma que el electrón es atraído por aceptores de electrones (O<sub>2</sub>, cationes metálicos, etc.) y el hueco foto – producido reaccionan con donadores de electrones, como iones OH<sup>-</sup>, agua y moléculas orgánicas (Figura 11).
- Los productos (finales) se desorben de la superficie del catalizador.
- Ya sea a través de difusión molecular o turbulenta (mucho más rápida), se transfieren los productos de la región interfacial hacia el fluido.

Es importante comentar que existe aún discusión por el mecanismo de una oxidación fotocatalítica determinada, pues, por ejemplo, la generación de los radicales ·OH puede darse debido a la interacción de un foto-hueco con un ión OH<sup>-</sup> adsorbido, a la de este hueco con O<sub>2</sub> o a la directa entre el hueco y la molécula a oxidar (Henderson, 2011).

Para efectuar el proceso de fotocatalisis heterogénea es necesaria una fuente de radiación cuyo contenido energético sea igual o mayor que la energía de banda prohibida o “bandgap”. Esta energía de banda prohibida es la energía necesaria para promover un electrón desde la capa de valencia hasta la de conducción de la red cristalina del catalizador; es característica de cada catalizador empleado y define el tipo de radiación necesaria para impulsar el proceso. En general, la radiación UV – visible pueden poseer la energía suficiente para generar dichos pares.

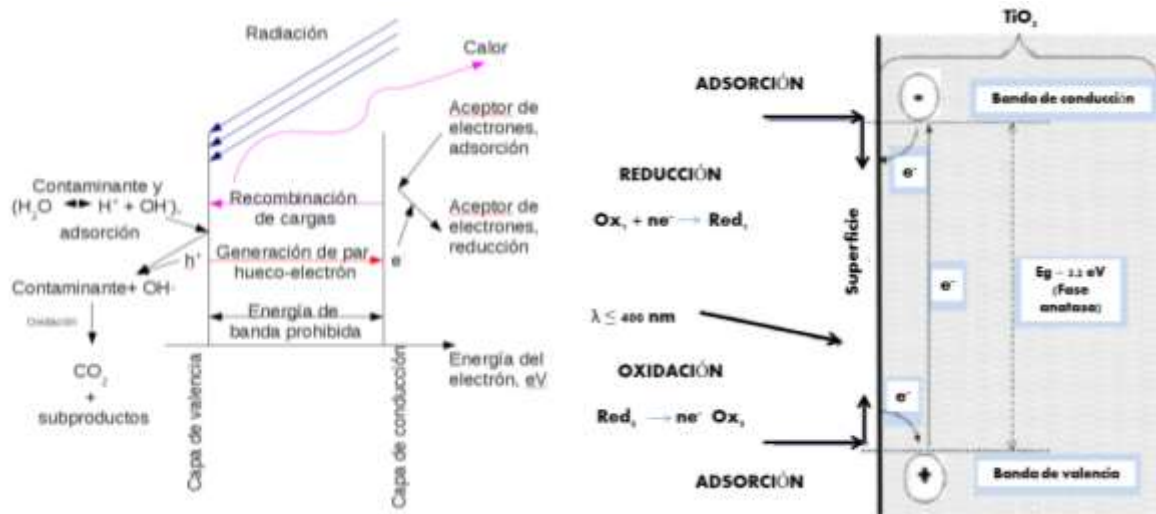


Figura 11. Fotocatalisis heterogénea en una partícula de semiconductor. Representación propia a la izquierda y de Herrmann (2010) a la derecha.

De entre las opciones de catalizador, la selección de uno u otro, ha de considerar factores como la eficiencia, la estabilidad química, la facilidad de retenerlo o separarlo del efluente, el costo y sus impactos ambientales. Hasta ahora, la opción más estudiada ha sido el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) debido a que satisface prácticamente todos estos factores.

Una expresión de cinética de reacción para la remoción de contaminantes mediante catálisis heterogénea es la bien conocida expresión de Langmuir – Hinshelwood, en la cual se combinan los efectos de la adsorción – desorción de reactivos y de productos, y el de la reacción química en fase adsorbida. La ecuación de velocidad de reacción puede ser establecida como:

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = k \cdot \theta \quad (24)$$

Donde r es la tasa de reacción, expresada en masa/(volumen\*tiempo), k es la constante cinética de reacción, C<sub>A</sub> es la concentración del reactivo A (masa/volumen) y θ es la fracción de cobertura del catalizador por el contaminante por adsorción. Considerando que la adsorción sobre el



TiO<sub>2</sub> se describe satisfactoriamente por la isoterma de Langmuir y con referencia en Herrmann (2005), se puede expresar  $\theta$  como:

$$\theta = \frac{K \cdot C_A}{1 + K \cdot C_A} \quad (25)$$

Donde K es la constante de adsorción y representa el cociente de las constantes de adsorción y de desorción de A sobre el adsorbente. Así, incluyendo (25) en (24):

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = k \cdot \frac{K \cdot C_A}{1 + K \cdot C_A} \quad (26)$$

La cual se resuelve y da la expresión implícita

$$\frac{\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right)}{(C_{A0} - C_A)} = -K + k \cdot K \cdot \frac{t}{C_{A0} - C_A} \quad (27)$$

Se propone en diversas fuentes (Herrmann, 2005; Prieto *et al.*, 2005) que es adecuado el simplificar la ecuación 26 para el caso en que  $K \cdot C_A \ll 1$ , con lo que si  $C_A \ll 1 \times 10^{-3}$  M se tiene:

$$r = -\frac{dC_A}{dt} \approx k \cdot K \cdot C_A = k_{app} \cdot C_A \quad (28)$$

Donde  $k_{app}$  es la constante cinética de pseudo orden 1. Esta expresión diferencial puede resolverse fácilmente para obtener el comportamiento de  $C_A$  con respecto al tiempo t (irradiancia UV constante y concentración inicial de contaminantes baja), obteniendo:

$$-\ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right) = k_{app} \cdot t \quad (29)$$

Para el caso de fotocatalisis heterogénea, la única diferencia con respecto a la catálisis heterogénea convencional es la manera de activar el catalizador, ya que en la fotocatalisis heterogénea son los fotones de un contenido energético mayor que la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) del catalizador los que inician la reacción. Así, cada uno de estos fotones incide sobre una molécula del catalizador y generan la migración de un electrón desde la capa de valencia hasta la de conducción, generando un par hueco – electrón. Esto es comentado ampliamente por Herrmann (2005), Blanco y Malato (1996), etc.

Comúnmente, se ha descrito la cinética de las reacciones fotocatalíticas con el modelo de Langmuir – Hinselwood para reactores fotocatalíticos impulsados tanto por la radiación UVA y/o

UVB de una lámpara, como para aquellos cuya fuente de radiación es el Sol. Sin embargo, considerando que cada electrón con  $h\nu > E_g$  incidente sobre una molécula de catalizador genera un par hueco – electrón, debe considerarse relevante el usar la energía recibida ( $E_{acc}$ ) por el reactor a lo largo del tiempo de reacción como la variable de respuesta y vincularla con la expresión de Langmuir – Hinshelwood en la descripción de la cinética de un reactor fotocatalítico, tanto para sistemas con una fuente de energía de irradiancia ultravioleta ( $G_{UV}$ ) constante, como para aquellos con  $G_{UV}$  variable con respecto al tiempo. Desde luego, en la operación de un reactor de estos tipos, el tiempo será la variable de control por la simplicidad que representa, pero siempre con la posibilidad de vincularlo con la energía recibida (por ejemplo, en moles de fotones en el espectro UV, Joules de energía UV, etc.).

### 3.7.2 Formas integrales de la cinética basadas en el modelo de Langmuir – Hinshelwood.

A continuación se presenta la obtención de los modelos matemáticos para varios casos importantes, basados en el uso del Sol como fuente de radiación (si se usan lámparas, el término  $G_{UV,G}$  deberá cambiarse por  $G_{UV}$ ):

#### 3.7.2.1 Irradiancia UV ( $G_{UV}$ ) es constante y $t$ permanece como una variable

Para el caso de que la Irradiancia solar global en el ultravioleta,  $G_{UV,G}$ , sea constante con respecto al tiempo  $t$ , el expresar la conversión con respecto a la energía UV recibida ( $E_{acc}$ ) da:

$$E_{acc} = \int_0^t G_{UV,G} \cdot dt = G_{UV,G} \cdot t \quad (30)$$

$$\frac{dE_{acc}}{dt} = G_{UV,G} \text{ y } dt = \frac{dE_{acc}}{G_{UV,G}} \quad (31)$$

Al sustituir (31) en (26) se obtiene:

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{G_{UV,G} \cdot dC_A}{dE_{acc}} = k \cdot \frac{K \cdot C_A}{1 + K \cdot C_A} \quad (32)$$

$$r' = -\frac{dC_A}{dE_{acc}} = G_{UV,G} \cdot k \cdot \frac{K \cdot C_A}{1 + K \cdot C_A} \quad (33)$$

Como  $G_{UV,G}$  y  $k$  son constantes y pueden agruparse como  $k' = G_{UV,G} \cdot k$ , la ecuación (30) puede ser resuelta de la misma manera en que la ecuación (25), generando

$$\frac{\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right)}{(C_{A0}-C_A)} = -K + k' \cdot K \cdot \frac{(E_{acc}-E_{acc0})}{C_{A0}-C_A} \quad (34)$$

Al simplificar la Ecuación 32, con  $C_A < 1 \times 10^{-3} \text{ M}$  y  $E_{acc0} = 0 \text{ Joules}$ , se llega a una expresión análoga a la (29), solo con  $E_{acc}$  en lugar de  $t$  y con las constantes  $k \cdot K \cdot G_{UV,G}$  agrupadas en  $k_{app}'$ :

$$-\ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right) = k_{app}' \cdot (E_{acc} - E_{acc0}) \rightarrow k_{app}' \cdot E_{acc} \quad (35)$$

Así, para reactores con  $G_{UV,G}$  constante es perfectamente válido obtener datos cinéticos de forma gráfica con respecto a la energía recibida en el reactor de la misma manera que se hace tradicionalmente con respecto al tiempo, sólo con la precaución de considerar la presencia de la irradiancia  $G_{UV,G}$  en  $k'$  y  $k_{app}'$  obtenidas por las correlaciones lineales  $-\ln(C_A/C_{A0})/(C_{A0} - C_A)$  vs  $\Delta E_{acc}/(C_{A0} - C_A)$  y  $-\ln(C_A/C_{A0})$  vs  $\Delta E_{acc}$ , respectivamente.

### 3.7.2.2 Si $G_{UV,G} = m \cdot t + b$ y $t$ permanece presente

Este caso podría tenerse al trabajar con fuentes con una rampa en la irradiancia  $G_{UV,G}$  con respecto al tiempo partiendo desde alguna irradiancia inicial  $G_{UV,0}$  ( $b$  en la ecuación 36, que puede ser 0); experimentalmente correspondería al uso de lámparas con intensidad variable linealmente o cuando se recurre al Sol en periodos breves en horas cercanas al medio día solar.

Aquí, se considera

$$G_{UV,G} = m \cdot t + b \quad (36)$$

$$E_{acc} = \int_0^t G_{UV,G} \cdot dt = \int_0^t (m \cdot t + b) \cdot dt = \left(\frac{m}{2}\right) t^2 + b \cdot t \quad (37)$$

$$\frac{dE_{acc}}{dt} = G_{UV,G} = m \cdot t + b \quad y \quad (m \cdot t + b) \cdot dt = dE_{acc} \quad (38)$$

Al plantear  $r' = -dC_A/dE_{acc}$  se tiene:

$$r' = -\frac{dC_A}{dE_{acc}} = -\frac{dC_A}{(m \cdot t + b) \cdot dt} = k \cdot \frac{K \cdot C_A}{1 + K \cdot C_A} \quad (39)$$

Retomando los dos últimos términos, agrupando variables y planteando la integral:

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{(1 + K \cdot C_A) \cdot dC_A}{k \cdot K \cdot C_A} = \int_0^t (m \cdot t + b) \cdot dt \quad (40)$$

$$-\left(\frac{1}{k \cdot K} \cdot \ln\left\{\frac{C_A}{C_{Ao}}\right\} + \frac{1}{k}(C_A - C_{Ao})\right) = \frac{m}{2} \cdot t^2 + b \cdot t \quad (41)$$

Re-arreglando términos en (41):

$$-\frac{\ln\left(\frac{C_A}{C_{Ao}}\right)}{C_A - C_{Ao}} = K + \frac{k \cdot K \cdot m}{2} \cdot t^2 + k \cdot K \cdot b \cdot t \quad (42)$$

La Ecuación 42 es cuadrática y no permite determinar los valores de  $k$  y  $K$  mediante una linealización, por lo que deberán ser usadas herramientas matemáticas poco más complejas para ello. Sin embargo, en el caso de que al inicio del proceso fotocatalítico no se tenga radiación ( $b = 0$ ) puede eliminarse  $b$  desde la ecuación (36) para entonces obtener la solución siguiente:

$$-\frac{\ln\left(\frac{C_A}{C_{Ao}}\right)}{C_A - C_{Ao}} = K + \frac{k \cdot K \cdot m}{2} \cdot t^2 \quad (43)$$

Con la Ecuación 43 es fácil determinar de forma gráfica la constante cinética y la de adsorción considerando los datos de la recta obtenida con  $-\frac{\ln\left(\frac{C_A}{C_{Ao}}\right)}{C_A - C_{Ao}} = f(t^2)$ .

### 3.7.2.3 Si $G_{UV,G} = f(t)$ y la variable $t$ permanece presente

Ahora se aborda la opción de trabajar con radiación UV solar desde que inicia el día hasta su fin, o en cualquier momento intermedio. Considérese que la irradiancia UVA, para un día soleado se comporta típicamente como se presenta en la Figura 12.

Considerando también que el flux de fotones con energía  $h\nu > E_g$  es directamente proporcional a la irradiancia UVA, con el conocimiento experimental de la Irradiancia  $I$  en  $J/(\text{min} \cdot \text{m}^2)$  o en  $\text{Einstein}/(\text{min} \cdot \text{m}^2)$  y considerando el área de captación de energía  $A$  constante, se puede proceder como sigue: de las mediciones experimentales de la Irradiancia UV ( $G_{UV,G}$ ), se obtiene el gráfico de la energía UVA acumulada ( $E_{acc}$ ) como función del tiempo  $t$  desde que amanece hasta que anochece ( $t_s$ ). El comportamiento general de esta gráfica es el presentado en la Figura 13, donde se aprecia un ajuste de  $E_{acc}$  a una función tipo sigmoideal en función del tiempo  $t$ .

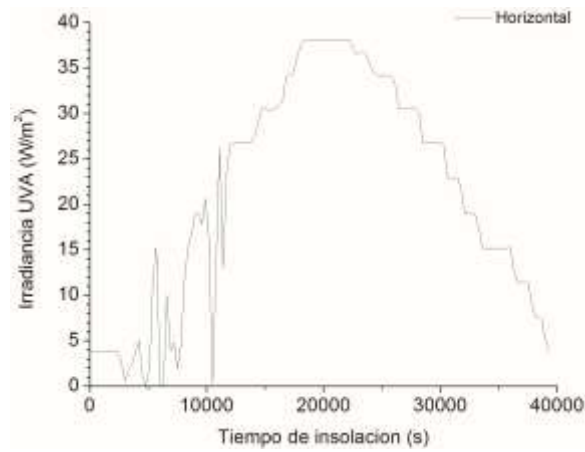


Figura 12. Irradiancia UVA global horizontal medida en un día soleado en la Estación meteorológica de la Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM.

De entre las diversas opciones de ecuaciones sigmoideas, en el presente trabajo se propone el ajustarla a la expresión sigmoidea tipo Dosis – Respuesta con base en la excelente correlación matemática obtenida con mediciones radiométricas experimentales de días soleados (Tabla 8); la función Dosis – Respuesta para  $E_{acc}$  es:

$$E_{acc} = A_1 + \frac{A_2 - A_1}{1 + 10^{(\text{Log}(x_0) - t) \cdot p}} \quad (44)$$

Así, con  $\text{Log}(x_0) = b'$  y  $A_2 - A_1 = A_3$ , la Ecuación 44 queda:

$$E_{acc} = A_1 + \frac{A_3}{1 + 10^{(b' - t) \cdot p}} \quad (45)$$

Despejando el tiempo  $t$  de la Ecuación 25 se obtiene:

$$t = b' - \frac{1}{p} \cdot \ln(A_3 + A_1 - E_{acc}) + \frac{1}{p} \cdot \ln(E_{acc} - A_1) \quad (46)$$

Diferenciando con respecto a  $E_{acc}$  y con  $A_3 + A_1 = A_2$ :

$$\frac{dt}{dE_{acc}} = -\frac{1}{p} \cdot \frac{d}{dE_{acc}} \{\ln(A_2 - E_{acc})\} + \frac{1}{p} \cdot \frac{d}{dE_{acc}} \{\ln(E_{acc} - A_1)\} \quad (47)$$

$$\frac{dt}{dE_{acc}} = -\frac{1}{p} \cdot \frac{-1}{(A_2 - E_{acc})} + \frac{1}{p} \cdot \frac{1}{(E_{acc} - A_1)} \quad (48)$$

$$\frac{dt}{dE_{acc}} = \frac{1}{p} \cdot \frac{1}{(A_2 - E_{acc})} + \frac{1}{p} \cdot \frac{1}{(E_{acc} - A_1)} \quad (49)$$

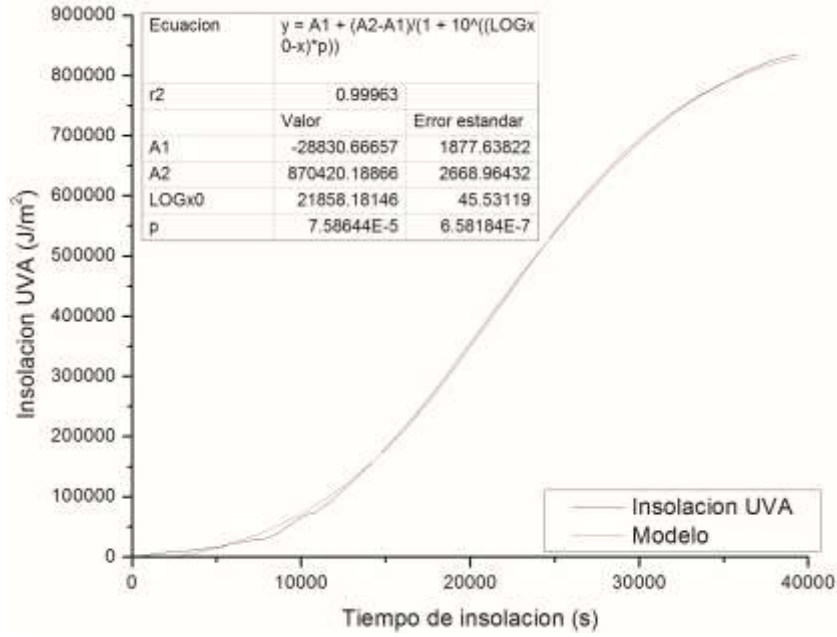


Figura 13. Comportamiento típico de  $E_{acc}$  en un día soleado a partir de datos medidos en la Estación Meteorológica de la Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM. Inicio: 7:00 a.m. local.

Retomando la Ecuación 26 e incorporando en ella la Ecuación 49, se tiene:

$$r' = -\frac{dC_A}{dE_{acc}} = -\frac{dC_A}{dt} \cdot \frac{dt}{dE_{acc}} = k \cdot \frac{K \cdot C_A}{1 + K \cdot C_A} \cdot \left\{ \frac{1}{p} \cdot \frac{1}{(A_2 - E_{acc})} + \frac{1}{p} \cdot \frac{1}{(E_{acc} - A_1)} \right\} \quad (50)$$

Re-acomodando los términos en (30) y considerando  $k'' = k/p$ :

$$r' = -\frac{dC_A}{dE_{acc}} = k'' \cdot \frac{K \cdot C_A}{1 + K \cdot C_A} \cdot \left\{ \frac{1}{(A_2 - E_{acc})} + \frac{1}{(E_{acc} - A_1)} \right\} \quad (51)$$

$$-\frac{(1 + K \cdot C_A) dC_A}{k'' \cdot K \cdot C_A} = \frac{dE_{acc}}{(A_2 - E_{acc})} + \frac{dE_{acc}}{(E_{acc} - A_1)} \quad (52)$$

Integrando desde  $C_{A0}$  hasta  $C_A$  y desde  $E_{acc0}$  hasta  $E_{acc}$ :

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{(1 + K \cdot C_A) dC_A}{k'' \cdot K \cdot C_A} = \int_{E_{acc0}}^{E_{acc}} \frac{dE_{acc}}{(A_2 - E_{acc})} + \int_{E_{acc0}}^{E_{acc}} \frac{dE_{acc}}{(E_{acc} - A_1)} \quad (53)$$

$$-\frac{1}{k'' \cdot K} \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} - \frac{1}{k''} \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{C_A dC_A}{C_A} = \int_{E_{acc0}}^{E_{acc}} \frac{dE_{acc}}{(A_2 - E_{acc})} + \int_{E_{acc0}}^{E_{acc}} \frac{dE_{acc}}{(E_{acc} - A_1)} \quad (54)$$

$$-\frac{1}{k'' \cdot K} \cdot \ln \frac{C_A}{C_{A0}} - \frac{1}{k''} \cdot (C_A - C_{A0}) = -\ln \left( \frac{A_2 - E_{acc}}{A_2 - E_{acc0}} \right) + \ln \left( \frac{E_{acc} - A_1}{E_{acc0} - A_1} \right) \quad (55)$$

$$-\frac{\ln \frac{C_A}{C_{A0}}}{C_A - C_{A0}} = k' \cdot K \cdot \frac{\ln \left\{ \frac{(E_{acc} - A_1)}{(E_{acc0} - A_1)} \cdot \frac{(A_2 - E_{acc})}{(A_2 - E_{acc0})} \right\}}{C_A - C_{A0}} + \frac{k' \cdot K}{k'} = k' \cdot K \cdot \frac{\ln \left\{ \frac{(E_{acc} - A_1) \cdot (A_2 - E_{acc0})}{(E_{acc0} - A_1) \cdot (A_2 - E_{acc})} \right\}}{C_A - C_{A0}} + K \quad (56)$$

Para el caso típico en que  $E_{acc0} = 0$ , se puede simplificar:

$$-\frac{\ln \frac{C_A}{C_{A0}}}{C_A - C_{A0}} = k' \cdot K \cdot \frac{\ln \left\{ \frac{(E_{acc} - A_1) \cdot (A_2)}{(-A_1) \cdot (A_2 - E_{acc})} \right\}}{C_A - C_{A0}} + \frac{k' \cdot K}{k'} = k' \cdot K \cdot \frac{\ln \left\{ \frac{(E_{acc} - A_1)}{(A_2 - E_{acc})} \right\} + \ln \left\{ \frac{(A_2)}{(-A_1)} \right\}}{C_A - C_{A0}} + K \quad (57)$$

Por otra parte, considerando el mismo caso límite de  $C_{A0} < 1 \times 10^{-3} M$ , en la Ecuación 8 puede incorporarse la Ecuación 29:

$$r' = -\frac{dC_A}{dE_{acc}} = \approx k_{app} \cdot C_A \cdot \left\{ \frac{1}{p} \cdot \frac{1}{(A_2 - E_{acc})} + \frac{1}{p} \cdot \frac{1}{(E_{acc} - A_1)} \right\} \quad (58)$$

Tras separar las variables e integrar la ecuación resultante con los mismos límites de integración que para la ecuación 53, se obtiene:

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{k_{app} \cdot C_A} = \left\{ \frac{1}{p} \cdot \int_{E_{acc0}}^{E_{acc}} \frac{dE_{acc}}{(A_2 - E_{acc})} + \frac{1}{p} \cdot \int_{E_{acc0}}^{E_{acc}} \frac{dE_{acc}}{(E_{acc} - A_1)} \right\} \quad (59)$$

$$-\frac{1}{k_{app}} \cdot \ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -\frac{1}{p} \ln \left( \frac{A_2 - E_{acc}}{A_2 - E_{acc0}} \right) + \frac{1}{p} \ln \left( \frac{E_{acc} - A_1}{E_{acc0} - A_1} \right) \quad (60)$$

Simplificando (60) se llega a:

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{k_{app}}{p} \cdot \ln \left( \frac{\frac{(E_{acc} - A_1)}{(E_{acc0} - A_1)}}{\frac{(A_2 - E_{acc})}{(A_2 - E_{acc0})}} \right) = \frac{k_{app}}{p} \cdot \ln \left( \frac{(E_{acc} - A_1) \cdot (A_2 - E_{acc0})}{(E_{acc0} - A_1) \cdot (A_2 - E_{acc})} \right) \quad (61)$$

Y para el caso límite de  $E_{acc0} = 0$ :

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = \ln \left( \frac{(E_{acc} - A_1) \cdot (A_2 - 0)}{(0 - A_1) \cdot (A_2 - E_{acc})} \right) = \ln \left( \frac{(E_{acc} - A_1)}{(A_2 - E_{acc})} \right) + \ln \left( \frac{A_2}{(-A_1)} \right) \quad (62)$$

3.7.2.4 *Cualquiera de los casos anteriores excluyendo al tiempo como variable cinética directamente vinculada a la oxidación fotocatalítica.*

Al considerar solamente a la energía acumulada  $E_{acc}$  como la variable cinética, sustituyendo con ésta al tiempo  $t$  en la Ecuación 26, donde  $k_E$  es la constante cinética basada en la energía, mol/(L·Joule) se tiene:

$$r' = -\frac{dC_A}{dE_{acc}} = k_E \cdot \frac{K \cdot C_A}{1 + K \cdot C_A} \quad (63)$$

La cual se resuelve y da la expresión implícita

$$\frac{\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right)}{(C_{A0} - C_A)} = -K + k_E \cdot K \cdot \frac{(E_{acc} - E_{acc0})}{C_{A0} - C_A} \quad (64)$$

Y para el caso con  $C_{A0} < 0.001$  M, la Ecuación 64 se simplifica, de la misma forma que la Ecuación 26, para llegar a

$$-\ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right) = k_{E\ app} \cdot (E_{acc} - E_{acc0}) \quad (65)$$

La cuál es una expresión linealizable que también permite determinar  $k_E$  (o bien,  $k_{E\ app} = k_e K$ ) y  $K$  para un sistema experimental (las constantes cinéticas están basadas en la dosis de energía UVA,  $E_{acc}$ , expresada en Joules o Einsteins).

**3.7.3 Formas diferenciales gráficas de las expresiones propuestas: tasas de reacción iniciales.**

3.7.3.1 *Irradiancia  $G_{UV,G}$  constante durante la prueba, concentración del contaminante menor que 0.001 M y  $t$  permanece como una variable presente.*

Considerando que la presencia de subproductos de oxidación puede afectar la tasa de remoción fotocatalítica de un contaminante debido a que compite por sitios activos y por radicales OH·, además de que la tasa de desorción pueda ser un paso limitante, una opción ya ampliamente usada es el determinar la tasa de reacción inicial experimental ( $r'_o$ ) y determinar  $k$  y  $K$  mediante la pendiente y la ordenada al origen de una función linealizada para  $r'_o$ . Para este caso, comenzando en la Ecuación 30 se tiene:

$$r'_o = -\frac{dC_A}{dE_{acc}} = G_{UV,G} \cdot k \cdot \frac{K \cdot C_{A0}}{1 + K \cdot C_{A0}} \quad (66)$$



De (46), con base en resultados experimentales donde es posible obtener  $r'_o$  y medir la irradiancia  $G_{UV,G}$  (ya sea en J/min, Einsteins/min, etc.) para el área de colección en el reactor, se tiene:

$$\frac{1}{r'_o} = \frac{1+K \cdot C_{A0}}{I \cdot k \cdot K \cdot C_{A0}} = \frac{1}{I \cdot k \cdot K \cdot C_{A0}} + \frac{1}{I \cdot k} \quad (67)$$

Al efectuar experimentos con diferentes concentraciones iniciales, graficar  $\frac{1}{r'_o}$  como función de  $\frac{1}{C_{A0}}$ , se puede determinar  $k$  y  $K$ , para  $G_{UV,G}$  constante (Como es el caso de cualquiera de las rectas de la Figura 14). El efecto de la irradiancia en la tasa de reacción inicial puede predecirse con base en la Ecuación 67, con la que se obtiene que la relación entre los inversos de  $r'_o$  y  $C_{A0}$  es lineal y decreciente ante incrementos en la Irradiancia  $G_{UV,G}$ .

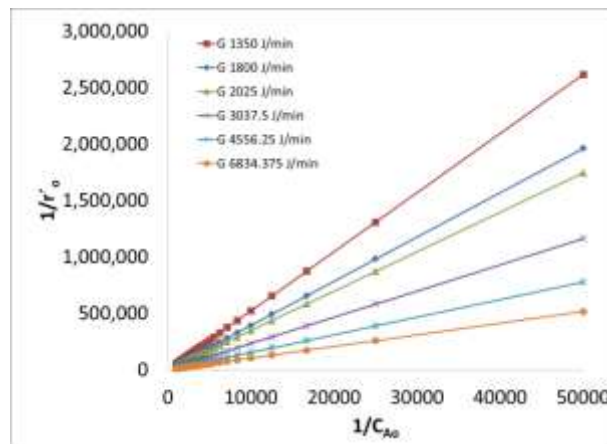


Figura 14. Efecto de la concentración inicial  $C_{A0}$  en la tasa de reacción inicial para varias condiciones de Irradiancia UVA (constante a lo largo de cada experimento). Valores considerados:  $k = 0.08 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$ ,  $K = 1.77 \times 10^{-4} \text{ L/mol}$ .

Si se deja fijo un valor de  $C_{A0}$ , la relación entre  $1/r'_o$  y  $G_{UV,G}$  es decreciente y asintótica conforme se incrementa la Irradiancia  $G_{UV,G}$  (Figura 15).

### 3.7.3.2 Si $G_{UV,G} = m \cdot t + b$ y $t$ permanece como una variable presente

Para este caso, de la Ecuación 36 con  $t = 0$ ,  $G_{UV,G} = m \cdot t + b$  y  $C_A = C_{A0}$ :

$$r_o = -\frac{dC_A}{dt} = b \cdot k \cdot \frac{K \cdot C_{A0}}{1+K \cdot C_{A0}} \quad (68)$$

$$\frac{1}{r_o} = \frac{1}{b \cdot k \cdot K \cdot C_{A0}} + \frac{1}{b \cdot k} \quad (69)$$

Así, considerando varias pruebas con diversas concentraciones iniciales  $C_{A0}$  efectuadas de manera simultánea, al graficar  $1/r_o$  vs  $1/C_{A0}$  es posible también determinar  $k$  y  $K$  mediante la pendiente y la ordenada al origen de la Ecuación 69 (con  $b$  conocida).

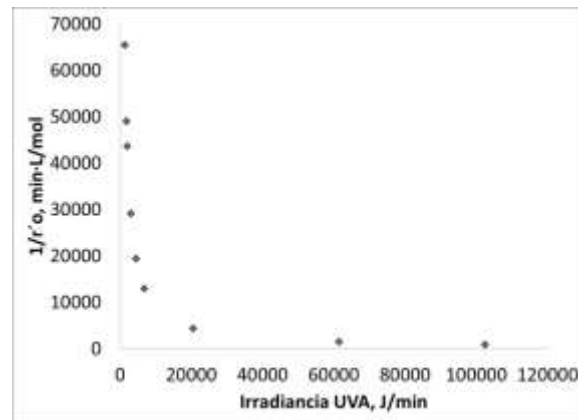


Figura 15. Efecto de la irradiancia UVA sobre el inverso de  $r_o$  con  $C_{A0}$  constante. Valores empleados:  $k = 0.08 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{min})$ ,  $K = 1.77\text{E-}4 \text{ L}/\text{mol}$ ,  $C_{A0} = 0.0008 \text{ M}$ .

### 3.7.3.3 Si $G_{UV,G} = f(t)$ y $t$ permanece como una variable presente

En este caso, partiendo de la Ecuación 51 y considerando  $k'' = k/p$  al inicio del experimento con  $A_1$ ,  $A_2$  y  $p$  conocidos:

$$r_o = -\frac{dC_A}{dE_{acc}} = k'' \cdot \frac{K \cdot C_{A0}}{1 + K \cdot C_{A0}} \cdot \left\{ \frac{1}{A_2} + \frac{1}{-A_1} \right\} \quad (70)$$

$$\frac{1}{r_o} = \frac{1}{k'' \cdot K \cdot C_{A0} \cdot \left\{ \frac{1}{A_2} + \frac{1}{-A_1} \right\}} + \frac{1}{k'' \cdot \left\{ \frac{1}{A_2} + \frac{1}{-A_1} \right\}} = \frac{1}{k'' \cdot K \cdot C_{A0} \cdot \left\{ \frac{1}{A_2} - \frac{1}{A_1} \right\}} + \frac{1}{k'' \cdot \left\{ \frac{1}{A_2} - \frac{1}{A_1} \right\}} \quad (71)$$

Con base en la Ecuación 71 se obtiene la gráfica de la Figura 16. En ella se observa que la relación es perfectamente lineal y que, ante el aumento de la constante cinética y con la concentración inicial constante,  $1/r_o$  decrece.

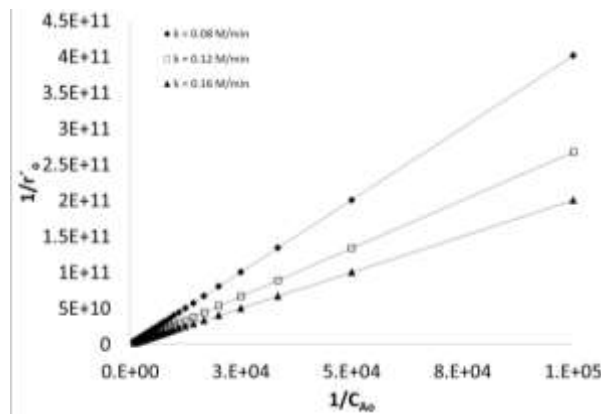


Figura 16. Efecto de la concentración inicial  $C_{A_0}$  en la tasa de reacción inicial para varias condiciones de rapidez de reacción. Valores considerados:  $K = 1.77 \times 10^{-4}$  L/mol, irradiancia solar ( $p = 0.00485$ ,  $A_1 = 11911.864$  y  $A_2 = 474460.79$ ).

3.7.3.4 *Cualquiera de los casos anteriores excluyendo al tiempo como variable cinética directamente vinculada a la oxidación fotocatalítica.*

En este caso, es a partir de la Ecuación 63 que se obtiene:

$$r_0 = k_E \cdot \frac{K \cdot C_{A_0}}{1 + K \cdot C_{A_0}} \quad (72)$$

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_E \cdot K \cdot C_{A_0}} + \frac{1}{k} \quad (73)$$

Así, en resumen, se proponen las expresiones presentadas en las Tablas 7 y 8 como soluciones gráficas para la determinación de las constantes cinéticas fotocatalíticas basadas en cambios de variable en las expresiones del modelo de Langmuir – Hinshelwood.

**Tabla 7. Ecuaciones integrales para determinar los parámetros cinéticos de oxidaciones fotocatalíticas de moléculas orgánicas bajo diferentes condiciones de irradiancia y concentración inicial**

Caso	Método gráfico integral
$G_{UV,G} = \text{cte}; t \text{ y } E_{acc}$	$\frac{\ln\left(\frac{C_{Ao}}{C_A}\right)}{(C_{Ao}-C_A)} = -K + k' \cdot K \cdot \frac{(E_{acc}-E_{acc o})}{C_{Ao}-C_A} \quad (34)$ <p style="text-align: center;">Si <math>C_{Ao} &lt; 0.001 \text{ M}</math>:</p> $-\ln\left(\frac{C_A}{C_{Ao}}\right) = k_{app}' \cdot (E_{acc} - E_{acc o}) \quad (35)$ <p style="text-align: center;">Donde <math>k' = G_{UV,G} \cdot k</math> y <math>k_{app}' = k \cdot K \cdot G_{UV,G}</math></p>
$G_{UV,G} = m \cdot t + b;$ $t \text{ y } E_{acc}.$	<p style="text-align: center;">Si <math>C_{Ao} &lt; 0.001 \text{ M}</math>, <math>b = 0</math>:</p> $-\frac{\ln\left(\frac{C_A}{C_{Ao}}\right)}{C_A-C_{Ao}} = K + \frac{k \cdot K \cdot m}{2} \cdot t^2 \quad (43)$
$G_{UV,G} = f(t); t \text{ y } E_{acc}.$	$-\frac{\ln\left(\frac{C_A}{C_{Ao}}\right)}{C_A-C_{Ao}} = k' \cdot K \cdot \frac{\ln\left\{\frac{(E_{acc}-A_1) \cdot (A_2-E_{acc o})}{(E_{acc o}-A_1) \cdot (A_2-E_{acc})}\right\}}{C_A-C_{Ao}} + K \quad (56)$ <p style="text-align: center;">Si <math>C_{Ao} &lt; 0.001 \text{ M}</math>:</p> $-\ln\left(\frac{C_A}{C_{Ao}}\right) = \frac{k_{app}}{p} \cdot \ln\left(\frac{(E_{acc}-A_1) \cdot (A_2-E_{acc o})}{(E_{acc o}-A_1) \cdot (A_2-E_{acc})}\right) \quad (61)$ <p style="text-align: center;">Donde <math>k'' = k'/p</math></p>
Todos, solo $E_{acc}$	$\frac{\ln\left(\frac{C_{Ao}}{C_A}\right)}{(C_{Ao}-C_A)} = -K + k_E \cdot K \cdot \frac{(E_{acc}-E_{acc o})}{C_{Ao}-C_A} \quad (64)$ <p style="text-align: center;">Si <math>C_{Ao} &lt; 0.001 \text{ M}</math>:</p> $-\ln\left(\frac{C_A}{C_{Ao}}\right) = k_{E app} \cdot (E_{acc} - E_{acc o}) \quad (65)$

**Tabla 8. Ecuaciones diferenciales para determinar los parámetros cinéticos de oxidaciones fotocatalíticas de moléculas orgánicas bajo diferentes condiciones de irradiancia y concentración inicial**

Caso	Método gráfico diferencial
$G_{UV,G} = \text{cte}; t \text{ y } E_{acc}$	$\frac{1}{r_o} = \frac{1}{l \cdot k \cdot K \cdot C_{Ao}} + \frac{1}{l \cdot k} \quad (67)$
$G_{UV,G} = m \cdot t + b;$ $t \text{ y } E_{acc}.$	$\frac{1}{r_o} = \frac{1}{b \cdot k \cdot K \cdot C_{Ao}} + \frac{1}{b \cdot k} \quad (69)$
$G_{UV,G} = f(t); t \text{ y } E_{acc}.$	$\frac{1}{r_o} = \frac{1}{k' \cdot K \cdot \left\{\frac{1}{A_2} + \frac{1}{A_1}\right\} \cdot C_{Ao}} + \frac{1}{k' \cdot \left\{\frac{1}{A_2} + \frac{1}{A_1}\right\}} \quad (71)$
Todos, solo $E_{acc}$	$\frac{1}{r_o} = \frac{1}{k_E \cdot K \cdot C_{Ao}} + \frac{1}{k} \quad (73)$

### 3.7.4 Parámetros de importancia en fotocatalisis heterogénea

#### *Eficiencia fotónica*

La eficiencia fotónica se puede considerar como la cantidad de moléculas transformadas (ya sea eliminadas o generadas) en una reacción fotoquímica por cada fotón de radiación útil para la reacción. Puede haber por lo menos cuatro tipos de eficiencia fotónica: Cuántica primaria, Cuántica Global, Cuántica (instantánea) y Cuántica Aparente. De estas, se explican las dos últimas por ser de particular importancia en fotocatalisis.

#### *Eficiencia cuántica instantánea.*

De acuerdo con Herrmann (2010), se define como el rendimiento (por ejemplo, el número de moléculas convertidas) por quantum absorbido por el catalizador sólido. Así, es el cociente de dos tasas: la de reacción fotocatalítica y la de absorción de fotones por el catalizador. De forma matemática:

$$QY = \frac{r}{\phi} \quad (74)$$

Donde  $r$  es la tasa de reacción (moléculas convertidas por segundo) y  $\phi$  es el Flux fotónico eficiente absorbido por el catalizador y con energía suficiente para vencer la energía de banda prohibida (fotones UV de energía mayor que  $E_{\text{gap}}$  por segundo).

Los máximos valores de QY se obtienen con altas coberturas de la superficie del catalizador por los reactivos, la cual se logra con temperaturas bajas (incrementos en la temperatura favorecen la desorción de reactivos y productos, pues la adsorción es un proceso exotérmico) y concentraciones de reactivos altas. Además, el uso de lámparas UV de altas potencias no necesariamente ha de incrementar QY, pues la porción infrarroja de las mismas desfavorece la adsorción de reactivos y contribuye a una mayor recombinación de los pares hueco – electrón (Herrmann, 2010).

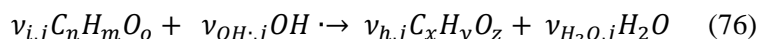
#### *Eficiencia cuántica instantánea aparente*

La determinación experimental de  $\phi$  es algo complicada, de forma que en la determinación de la eficiencia cuántica se hace, a veces, un análisis más fenomenológico, de forma que se concibe la eficiencia cuántica (instantánea) aparente.

De manera análoga a la definición de QY, esta eficiencia ( $QY_{app}$ ) indica la tasa de conversión de reactivos por cada quantum de energía UV irradiado sobre el reactor, de forma que la eficiencia óptica, los efectos de las paredes del reactor y del medio de reacción, entre otros, no se analizan. No es una forma fundamentalmente correcta de analizar el desempeño de los reactores, pero es de gran utilidad por la sencillez en su determinación. Matemáticamente, esta eficiencia puede expresarse como:

$$QY_{app} = \frac{\text{Radicales OH}\cdot\text{consumidos ó moléculas fotoconvertidas}}{\text{fotones con energía necesaria que alcanzan el reactor}} \quad (75)$$

Con base en el trabajo de García *et al.* (2010), los radicales OH $\cdot$  consumidos se determinan con base en los contaminantes iniciales y los subproductos intermediarios de reacción, considerando su oxidación total hasta dióxido de carbono y agua, de forma que para cada especie  $i$  y cada etapa de oxidación  $j$  de una especie  $i$  por el radical OH $\cdot$  se tiene:



De esta manera, se puede expresar  $QY_{app}$  como:

$$QY_{app} = \frac{\sum_1^j \frac{\nu_{OH\cdot,j} \cdot r_{i,j}}{\nu_{i,j}}}{\int_{300\text{ nm}}^{385\text{ nm}} G_{UV,\lambda} A_{irr} d\lambda / hc} \quad (77)$$

Donde  $G_{UV,\lambda}$  es la irradiancia espectral ultravioleta ( $W/m^2/nm$ ),  $A_{irr}$  es el área irradiada ( $m^2$ ),  $h$  es la constante de Planck y  $c$  es la velocidad de la luz.

#### *Tasa de reacción*

Se define como la rapidez de transformación de los reactivos o la de formación de los productos en un sistema reaccionante, comúnmente expresada como  $-dC/dt$ , donde  $C$  es la concentración de uno de los reactivos (moles/litro por ejemplo) y  $t$  es el tiempo (segundos). La tasa de reacción depende de variables como la concentración inicial, el pH, la cobertura del catalizador por los reactivos y la temperatura. Para fotocatálisis, una forma bastante acertada de describir esta tasa de reacción es la cinética de tipo Langmuir – Hinshelwood expresada en la Ecuación 24.

#### *Conversión*

La conversión es una manera de medir la transformación neta de reactivos (o la formación de productos) en una reacción química, fotoquímica o fotocatalítica por un periodo de reacción

determinado, expresada como fracción o porcentaje. Se define, para reacciones en fase líquida (volumen constante) como:

$$\tau = \frac{c_o - c}{c_o} \quad (78)$$

De acuerdo con el orden de reacción y las simplificaciones matemáticas realizadas, es posible expresar la conversión de una reacción de descontaminación fotocatalítica en términos de la constante de reacción real ( $k$ ) o de la aparente ( $k_{app}$ ,  $k_{app}'$ ,  $k_{e, app}$ ). Para el caso de tener un comportamiento de primer orden, a partir de la ecuación se tiene:

$$\tau = 1 - e^{-kt} \quad (79)$$

Si la cinética es de pseudo primer orden (basada en el tiempo, en la energía UV acumulada o en ambos), en la Ecuación 76 se cambia  $k$  por  $k_{app}$ ,  $k_{app}'$  o  $k_{e, app}$ . En este tipo de cinética, la conversión no depende de la concentración inicial; en tanto, la tasa de reacción sí (Herrmann, 2010).

#### *Energía UV acumulada (Dosis de radiación UV)*

Es la radiación UV que incide sobre un reactor fotocatalítico para el tiempo de reacción  $t$ . Se obtiene a partir de datos de irradiancia UV ya sea de manera integral (Ecuación 80) o promediada (Ecuación 81, basada en Goslich *et al.*, 1997 y Malato *et al.*, 2007):

$$E_{acc} = \int_{t_o=0}^t G_{UV} A_{irr} dt \quad (80)$$

$$E_{acc} = V_t Q_{UV, n} = V_t \left( Q_{UV, n-1} + \{ \Delta t_n G_{UV, promedio en n} \} \frac{A_{irr}}{V_t} \right) \quad (81)$$

Donde  $E_{acc}$  es la energía UV acumulada en el reactor al tiempo de reacción  $t$  en el muestreo  $n$ ,  $V_t$  es el volumen de la planta y  $\Delta t_n$  es el periodo entre los muestreos  $n$  y  $n-1$  ( $\Delta t_n = t_n - t_{n-1}$ ). En varios trabajos se utiliza el parámetro  $Q_{UV}$  en expresiones cinéticas; sin embargo, si el área del reactor y el volumen de la planta son constantes, el comportamiento en las cinéticas debe ser el mismo al usar  $Q_{UV}$  y  $E_{UV, acc}$ .

#### *Irradiancia UV fotónica*

A partir del trabajo de Blanco (2003), se tiene que el flujo fotónico sobre un punto determinado es la cantidad de fotones de un intervalo de longitudes de onda determinado dividido

por el área de ese punto. Comúnmente se expresa en fotones/m<sup>2</sup>/s o como Einstein/m<sup>2</sup>/s, donde 1 Einstein corresponde a un mol de fotones (1 mol = 6.023x10<sup>23</sup> = Número de Avogadro).

Para una fuente monocromática (de una sola longitud de onda):

$$N_{\lambda} = \frac{E_{\lambda}}{Q_{\lambda}} = \left(\frac{\lambda}{hc}\right) E_{\lambda} \quad (82)$$

Donde  $Q_{\lambda}$  es la energía por cada fotón a esa longitud de onda  $\lambda$ ,  $E_{\lambda}$  es la energía de la fuente monocromática,  $h$  es la constante de Planck (6.626x10<sup>-34</sup> Js) y  $c$  es la velocidad de la luz (2.998x10<sup>17</sup> nm/s).

Para una fuente de radiación policromática (como el sol) se puede aproximar la integral a la sumatoria de los valores discretos de longitudes de onda medidos experimentalmente:

$$N_{UV} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} N(\lambda) d\lambda = \left(\frac{1}{hc}\right) \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E_{\lambda} d\lambda \rightarrow \left(\frac{1}{hc}\right) \sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} E_{\lambda} \cdot \lambda \quad (83)$$

Si se considera que la distribución espectral normalizada de la radiación UV (expresada como  $f_{\lambda}$ ) del lugar es constante (se considera que ocurre en general sin un error importante):

$$E_{\lambda} = f_{\lambda} \cdot G_{UV} \quad (84)$$

Donde  $E_{\lambda}$  puede referirse a la energía UV directa o global (debiendo entonces agregar el subíndice D o G junto a  $\lambda$ ) y  $G_{UV}$  es la irradiancia ultravioleta directa o global (con su correspondiente subíndice) medida experimentalmente en el lugar. Así, con la Ecuación 84 sustituida en la Ecuación 83:

$$N_{UV} = \left(\frac{G_{UV}}{hc}\right) \sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} f_{\lambda} \cdot \lambda \quad (85)$$

Donde las longitudes de onda inicial y final pueden ser 315 a 385 nm, o 300 a 400 nm (depende de las fuentes consultadas o medidas).

La Ecuación 85 puede aplicar para datos experimentales de irradiancia directa o global. La función normalizada  $f_{\lambda}$  se define como:

$$f_{\lambda} = \frac{G_{UV,\lambda}}{\sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} G_{UV,\lambda}} \quad (86)$$



Como nota aclaratoria, siempre se cumple  $\sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} G_{UV,\lambda} = 1$  para el rango de longitudes de onda seleccionado.

#### *Aceptor de electrones.*

Al generarse el par hueco – electrón en el catalizador, éste puede sufrir dos procesos: uno es el de sucesivas migraciones hasta defectos en la superficie cristalina, quedando en posibilidad de reaccionar con especies adsorbidas, y el otro es la recombinación. Esta recombinación no es deseable debido a que reduce la generación de radicales OH· y otras especies reactivas. Una manera de evitar esta recombinación es con la presencia de un aceptor de electrones en el medio de reacción. Este aceptor de electrones consiste de una especie química que tenga afinidad por los electrones mayor que aquella de las trampas sobre el propio TiO<sub>2</sub> (Henderson, 2011), de manera que los “atrape” y reduzca su disponibilidad para recombinarse, tal como los presentados en los trabajos de Al-Ekabi *et al.* (1993); Malato *et al.* (2000); Pelizzetti *et al.* (1991); Malato *et al.* (1998); etc. Uno que está presente en el agua contaminada que ha tenido un tratamiento convencional (primario y/o secundario) es el oxígeno molecular disuelto (O<sub>2</sub>), el cual está limitado por la baja solubilidad que tiene en el agua y por la proporcionalidad inversa entre esta solubilidad y la temperatura. Hay otros aceptores de electrones importantes como el peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), el ión Persulfato (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>), el ión Fe<sup>3+</sup> y NO gaseoso, los cuales pueden generar radicales adicionales tras la interacción con los electrones del catalizador foto-generados o con fotones UV.

#### *Dopado de semiconductores*

Es un proceso en el que se agregan impurezas al catalizador (semiconductor) para disminuir la energía de banda prohibida del catalizador. Comúnmente se usan metales (dopado catiónico), los cuales logran adecuadamente el poder usar el espectro UV – vis solar. Sin embargo, a pesar de poder usar una mayor porción de la energía solar, su eficiencia cuántica es siempre menor que la de catalizadores sin dopar (Herrmann, 2010). Metales como el oro, el platino y el hierro han sido propuestos. En tanto, dopado con nitrógeno ha sido propuesto (Diker *et al.*, 2010; Lee *et al.*, 2009), con un buen desempeño en la degradación de Azul de Metileno y de NO gaseoso.

### **3.7.5 Reactores fotocatalíticos**

La fotocatalisis es una opción muy importante para el tratamiento de efluentes líquidos y gaseosos contaminados con metales y compuestos orgánicos, la cual es impulsada tanto con luz UV artificial como con radiación solar natural. La fotocatalisis solar se ha efectuado en reactores de diversas geometrías, los cuales, en general, son clasificados en sistemas con o sin concentración.

Los sistemas con concentración, ampliamente usados en calentamiento solar, se han estudiado bastante para aplicaciones fotocatalíticas y han tenido resultados muy variados en cuanto a eficiencia de remoción de contaminantes y fotónica (Chiou *et al.*, 2006; Silveyra *et al.*, 2005; Kumar *et al.*, 2004; Malato *et al.*, 2003), tanto a nivel laboratorio como piloto. Por otra parte, los sistemas sin concentración también han sido estudiados y han brindado resultados alentadores, con la virtud de que no presentan pérdidas ópticas debidas al sistema de concentración (Goslich, 1997).

En la fotocatalisis, el efecto térmico es importante (Herrmann, 2010) ya que, si bien la constante cinética se incrementa con la temperatura (Ley de Arrhenius), la adsorción de los contaminantes y los productos de óxido – reducción se dificulta ante incrementos de temperatura por ser la adsorción un proceso espontáneo y exotérmico. Entonces, los sistemas de alta concentración no son recomendados para reactores fotocatalíticos, pues si bien la irradiancia UV sobre el reactor se incrementa, la porción visible lo hace en mayor cantidad, generando calentamiento del reactor si el flujo de agua no es lo suficientemente alto y la posible migración de moléculas potencialmente dañinas hacia el aire por su volatilización. A nivel piloto e industrial, algunas tecnologías prometedoras son los reactores de canal cilíndrico – parabólico (PTC), los reactores con colector de parábola compuesta (CPC) y, en menor grado, los reactores basados en colectores planos, en balsas (recipientes abiertos a la atmósfera), de cascada descendente, de doble tubo con lámpara en la región central, etc. (Malato *et al.*, 2007; Blanco, 2003)

Entre las opciones para efectuar la fotocatalisis, se puede optar por tener el catalizador en suspensión o inmovilizado sobre un sustrato inerte. Cuando se maneja como suspensión es posible tener grandes áreas superficiales de dicho catalizador expuestas para efectuar la fotocatalisis, hasta un límite cercano a 2.5 g/L (Herrmann, 2005) en el que todos los fotones irradiados son absorbidos por el catalizador y, ante incrementos de éste, ya no hay más actividad fotocatalítica ya que hay una limitación en los fotones disponibles. Cuando se maneja el catalizador suspendido es imprescindible el incluir una etapa de separación y recuperación del catalizador del agua tratada, lo cual implica un costo extra que es inversamente proporcional al tamaño de las partículas suspendidas. Cuando el catalizador se encuentra inmovilizado, se evita el incorporar una etapa de separación sólido-líquido y el grosor de la película de catalizador puede incrementarse hasta tener cerca de 1.2 mg/cm<sup>2</sup> (Dunlop *et al.*, 2010; Byrne *et al.*, 1998) para tener un máximo número de sitios activos, aunque el área superficial disponible para fotocatalisis (y los sitios activos) disminuyen notoriamente con respecto a sistemas en suspensión.

### 3.8 Reactores fotocatalíticos basados en colectores planos

En particular, los colectores planos son dispositivos para captar la irradiancia solar en los que, a diferencia de otros colectores, ésta no se concentra ( $RC = 1$ ). Por lo general son sistemas estáticos, su orientación es fija y no cuentan con dispositivos de seguimiento solar (Blanco y Malato, 1996).

Los colectores planos sin concentración ofrecen la ventaja de poder captar tanto la radiación directa como la difusa (Gernjak *et al.*, 2004, Blanco y Malato, 1996; Sterrett, 1995) aunque sus pérdidas de calor por convección son mayores (Almanza y Muñoz, 2003), lo cual ha resultado en preferir los sistemas de media y alta concentración para el calentamiento de fluidos. Sin embargo, cuando se trata de procesos de fotocátalisis, los colectores sin concentración se vuelven atractivos debido a que pueden aprovechar la radiación difusa (que constituye cerca del 35 – 45 % de la radiación ultravioleta A que llega a nivel de superficie; Malato *et al.*, 2007; Almanza y Muñoz, 2003; Goslich *et al.*, 1997; Blanco y Malato, 1996) y sus componentes son más simples, económicos y están disponibles comercialmente, lo cual los hace aún más atractivos para fotocátalisis. Además, estos colectores no tienen partes móviles (menor mantenimiento), su eficiencia no se afecta por factores asociados a la reflexión de espejos (solamente y en menor medida, por la reflectancia de las cubiertas de los colectores, en su caso), concentración o seguimiento solares, la superficie requerida para su instalación es menor ya que las sombras que proyectan son más chicas y se requiere entonces un menor espaciamiento (Malato *et al.*, 2007).

Sin embargo, los colectores planos, dependiendo de su construcción, pueden tener algunos inconvenientes en comparación con otros sistemas fotocatalíticos, como soportar solamente bajas presiones hidrostáticas, presentar fugas con mayor facilidad, tener una eficiencia ligeramente menor, presentar menor turbulencia (y con ello, menor transferencia de masa en el seno del líquido y en la interfase líquido-catalizador), posibilidad de pérdida de compuestos orgánicos volátiles (COV) en sistemas abiertos a la atmósfera y, en caso de requerirlo, la limpieza interna puede ser complicada (Malato *et al.*, 2007; Blanco y Malato, 1996).

Los colectores planos para fotocátalisis han sido construidos de diversas formas y, en general, pueden estar abiertos a la atmósfera, cerrados o al vacío y tener el catalizador en suspensión o adherido (ya sea en su superficie o en la de un material de empaque). De acuerdo con Malato *et al.* (2007), los colectores planos estáticos pequeños pueden ser clasificados como sigue:

- a) Placa plana o cascada: Constan de una placa inclinada hacia el Sol y el agua a tratar fluye sobre ella, con exposición del agua a la atmósfera.

b) Placa plana hueca. Consiste en dos o más placas de material transparente a la radiación UV entre las cuales fluye el agua a tratar.

c) Tubulares. Consisten en un arreglo de tubos de material transparente a la radiación UV, a través de los cuales fluye el agua a tratar. Son una excelente opción debido a que los sistemas tubulares soportan mejor las presiones y que la posibilidad de fugas disminuye, además de que existe comercialmente una amplia gama de accesorios para realizar las conexiones y así estructurar el reactor.

Los colectores planos empleados para fotocátalisis solar pueden ser bastante competitivos con respecto a los procesos de oxidación avanzada (POA) convencionales y con otros sistemas de fotocátalisis impulsados con radiación artificial, tanto en eficiencia como en costos.

Se ha reportado, por ejemplo, que bajo condiciones de operación similares, un reactor sin concentración llamado DSSR es ligeramente más eficiente que un CPC con factor de concentración de 1.15 (0.0035 y 0.003 mg(Ácido dicloro acético)/J, respectivamente, para 2.5 g/L de TiO<sub>2</sub>) y sus materiales de construcción son fácilmente accesibles (Goslich *et al.*, 1997), lo cual ha de repercutir directamente en reducir el costo fijo de reactores sin concentración de este tipo.

Los costos de sistemas de fotocátalisis con baja concentración y sin concentración han sido estudiados en algunos trabajos a gran escala en Estados Unidos, Israel y Europa (Herrmann, 2005), en los cuales se ha demostrado que la fotocátalisis con TiO<sub>2</sub> es más económica que otros métodos que usan radiación UV (Ozono/UV o Peróxido de hidrógeno, aditivo y radiación UV). También se ha determinado en varios trabajos que los sistemas sin concentración tienen menores costos fijos, pueden eliminar la pérdida de fotones debida a las superficies reflejantes y permiten utilizar las radiaciones directa y difusa (Herrmann, 2005; Blanco *et al.*, 2008).

### **3.9 Reactores fotocatalíticos basados en colectores de parábola compuesta**

Los colectores de parábola compuesta (CPC) son dispositivos ópticos estáticos que han sido usados para concentrar la radiación solar. Se concibieron desde la década de 1960 (Winston *et al.*, 2005). Esta posibilidad de concentrar la irradiancia, sin que sea necesario el seguimiento del sol, se fundamenta en una geometría óptica tal que concentra, sobre el receptor, toda la irradiancia que incide dentro del ángulo de aceptación del colector. Este ángulo de aceptación ( $2\theta_a$ ) consiste en el rango angular dentro del cual todos los rayos de luz incidentes son interceptados por el absorbedor o reflejados hasta éste (Blanco, 2003). El grado de concentración se determina con la relación (o factor) de concentración, que puede o no ser igual que 1.

Los reactores fotocatalíticos que incorporan un CPC están conformados por un receptor tubular (cilíndrico), de un material transparente a la radiación ultravioleta, dispuesto en la región focal de un par de espejos simétricos constituidos, cada uno, por dos curvas combinadas: una involuta y una curva tipo parábola que se basa en ecuaciones trigonométricas paramétricas (Ecuaciones 90 y 91). El predominio de alguna de estas dos curvas está determinado por el factor de concentración geométrico deseado (Winston *et al.*, 2005).

Desde el punto de vista geométrico, el colector CPC puede ser descrito en un modelo bidimensional para un receptor cilíndrico. La posibilidad de usar estos colectores CPC en fotocátalisis heterogénea radica en el uso de reflejantes adecuados y en una construcción apropiada con la idea de que su uso no es el calentamiento solar. Bajo este criterio, todos los componentes relacionados con el incremento de la temperatura, como el aislamiento térmico en tuberías o un espacio evacuado entre el tubo receptor y uno concéntrico exterior, o entre el haz de tubos y una cubierta transparente, no deberán estar presentes.

El uso de este tipo de reactores en fotocátalisis heterogénea es ampliamente recomendado por Blanco (2003), Malato, Maldonado y Blanco (2007), entre otros, además de que se han obtenido buenos resultados en experimentos a niveles laboratorio y piloto con su utilización (Blanco, 2003; Malato, Maldonado y Blanco, 2007; Malato *et al.*, 2000; Braun *et al.*, 1993; Ajona y Vidal, 2000; Duran *et al.*, 2010; etc.). Estos reactores conjugan las ventajas tanto de los sistemas basados en los concentradores cilindro – parabólicos (PTC), como de los colectores planos sin concentración, tales como el no tener partes móviles, la facilidad de acoplamientos hidráulicos, la resistencia a presiones de operación intermedias y el bajo incremento en la temperatura del agua (Malato, Maldonado y Blanco, 2007).

### **3.9.1 Diseño geométrico (u óptico) de los perfiles tipo CPC**

De acuerdo con Winston *et al.* (2005), el diseño de un concentrador tipo CPC depende del tipo de receptor, que puede ser plano horizontal, plano vertical, dos planos inclinados, esférico o cilíndrico. Para el caso de un fotorreactor tipo CPC, se considera el caso de un receptor cilíndrico debido a que esa es la geometría de un tubo de vidrio. Los tubos de vidrio son las opciones más analizadas en diversos trabajos sobre tratamiento de aguas contaminadas mediante fotocátalisis, tanto a niveles laboratorio como piloto e industrial. Esto se debe, entre otros factores, a la vasta disponibilidad de tuberías de vidrio de buena transmitancia al espectro UV – visible, a la facilidad de lograr flujos turbulentos (o laminares, como sea necesario), la fácil unión con el resto del sistema hidráulico y la alta resistencia a las presiones de operación.

Es la relación de concentración geométrica deseada en el colector tipo CPC, presentada en la ecuación 87, el primer parámetro a considerar en el diseño del perfil del elemento reflejante del colector ya que relaciona directamente el semi ángulo de aceptación máximo del colector ( $\theta_{max}$ ):

$$RC_g = \frac{1}{\sin \theta_{max}} \quad (87)$$

Así, el perfil de la superficie reflejante de un colector o concentrador tipo CPC está dado por la relación de concentración deseada y por la combinación resultante de la involuta y la curva parabólica (Figura 17). Para un tubo con diámetro exterior  $d_e$ , y una relación de concentración geométrica  $RC_g$  dada, se tiene que las coordenadas de la parte de la curva correspondiente a la involuta se determinan, de acuerdo con Baum y Gordon (1984) y Winston *et al.* (2005), mediante:

$$x_i = r(\sin \theta - \theta \cos \theta) \quad (88)$$

$$y_i = r(-\cos \theta - \theta \sin \theta) \quad (89)$$

Y para la parte parabólica:

$$x_p = r \left[ \sin \theta - \left\{ \frac{\pi/2 + \theta_{max} + \theta - \cos(\theta - \theta_{max})}{1 + \sin(\theta - \theta_{max})} \right\} \cos \theta \right] \quad (90)$$

$$y_p = r \left[ -\cos \theta - \left\{ \frac{\pi/2 + \theta_{max} + \theta - \cos(\theta - \theta_{max})}{1 + \sin(\theta - \theta_{max})} \right\} \sin \theta \right] \quad (91)$$

Donde  $x_i$  e  $y_i$  son las coordenadas de la involuta,  $x_p$  e  $y_p$  son las coordenadas de la parábola,  $r$  es el radio exterior del tubo,  $\theta_{max}$  es el semi ángulo de aceptación máximo y  $\theta$  es el ángulo de diseño (en radianes, desde 0 a  $(\pi/2 + \theta_{max})$ ; Figura 17) para la involuta y desde  $(\pi/2 + \theta_{max})$  hasta  $(3\pi/2 - \theta_{max})$  para la curva parabólica). Como estas curvas se unen entre sí en algún punto, el valor de  $\theta$  que es común en ambas curvas (con  $RC_g > 1$ ) es  $\theta = \pi/2 + \theta_{max}$ . El valor de  $\theta_{max}$  está dado por la relación de concentración geométrica deseada (Ecuación 87).

Es importante aclarar que la relación de concentración puede expresarse de dos maneras. Una es como la relación de concentración óptica ( $RC_o$ ) y la otra, como la relación de concentración geométrica  $RC_g$  (Stine y Harrigan, 1986). El valor de  $RC_o$  depende tanto de la irradiancia global promedio reflejada hacia el receptor ( $\bar{G}_r$ ), integrada sobre el área del receptor ( $A_r$ ), como de la irradiancia global media ingresando por la apertura del colector ( $\bar{G}_{ap}$ ). En tanto,  $RC_g$  depende solamente de las áreas de apertura del colector y del área del receptor ( $A_{ap}$  y  $A_r$ , respectivamente). Estas relaciones de concentración, expresadas para el caso de un concentrador CPC o PTC (en este último caso solamente la irradiancia normal directa se aprovecha) con un receptor cilíndrico (en el

que la irradiancia llega a todo el receptor para un CPC, mientras que para un PTC solamente a la mitad del receptor), son:

$$RC_0 = \frac{\frac{1}{A_r} \int_0^{A_r} \bar{G}_r \cdot dA_r}{\bar{G}_{ap}} \quad (92)$$

$$RC_g = \frac{A_{ap}}{A_r} \quad (93)$$

Para el caso del receptor cilíndrico,  $A_r = L\pi d_e$  y  $L$  es la longitud iluminada del tubo. Si se calcula para un PTC, el área iluminada es la mitad de la superficie perimetral o lateral del receptor cilíndrico,  $A_r = 0.5L\pi d_e$ .

El uso de la relación de concentración óptica representa el incremento que se alcanza en la irradiancia cuando ésta llega a la superficie del receptor y, si se basa en mediciones experimentales de  $G_r$ , considera también las eficiencias óptica y de construcción de los concentradores. Por otra parte, el cálculo de  $RC_g$  no requiere de mediciones de irradiancia en el receptor y es usado sólo en el diseño de concentradores solares de canal parabólico y de parábola compuesta. De acuerdo con Stine y Harrigan (1986), la eficiencia óptica se relaciona directamente con la eficiencia de lentes y/o superficies reflejantes; además, como en muchos sistemas, el área del receptor es mayor que la imagen solar concentrada, las pérdidas (ópticas, térmicas, etc.) son mayores que las estimadas a partir de la concentración. Winston *et al.* (2005) la definen como la proporción de rayos (irradiancia directa) que salen por la apertura de salida con respecto a los rayos que ingresan al concentrador en el ángulo de colección. En este caso, se pueden hacer consideraciones de la atenuación en el concentrador debidas a pérdidas por reflexión, dispersión, errores de manufactura y absorción. Por otra parte, la  $RC_g$  es usada directamente y de manera simple en el diseño de concentradores solares de parábola compuesta y puede ser integrada a los cálculos de los coeficientes de transferencia de calor en varios casos (Stine y Harrigan, 1986). Mientras que la relación de concentración óptica siempre será igual o menor que la máxima relación de concentración (teórica), la relación de concentración geométrica puede tomar cualquier valor (Winston *et al.*, 2005).

Las necesidades de orientación de los colectores y la presencia de sistemas de seguimiento son diferentes entre los diferentes sistemas de concentración: el CPC no necesita de seguimiento y que de preferencia ha de tener una orientación este – oeste, mientras que el canal parabólico necesita forzosamente de sistemas de seguimiento del movimiento aparente del Sol, pero el PTC puede estar orientado de forma norte – sur o este – oeste (Almanza, 2013).

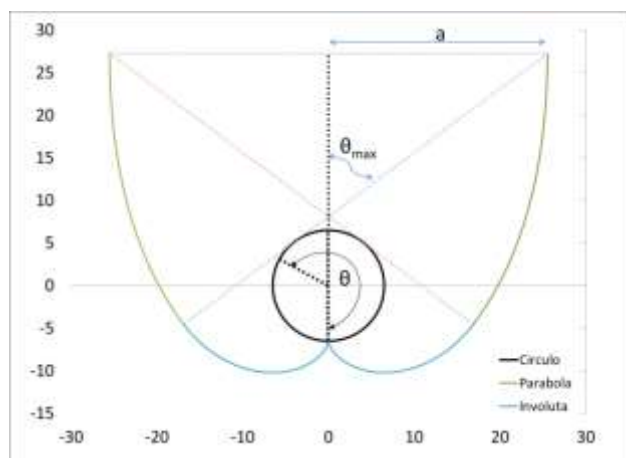


Figura 17. Diseño óptico de un concentrador de parábola compuesta para un receptor cilíndrico.

Consideraciones:  $d_c = 13 \text{ mm}$ ,  $RC_g = 1.25$ .

### 3.9.2 Materiales de construcción

#### 3.9.2.1 Vidrio (en tuberías del reactor fotocatalítico)

Un vidrio es un producto inorgánico que, luego de ser fundido, se ha enfriado sin cristalizar. Algunos tipos de vidrio, de acuerdo con su composición, son el sílico – cálcico – sódico, el bórico (como Pyrex), el de sílice, etc. En particular, los vidrios sílico-cálcico-sódicos tienen una composición de entre 0 y 24% de  $\text{Na}_2\text{O}$ , 4 a 20% de  $\text{CaO}$  y el resto de  $\text{SiO}_2$ . Sin embargo, en los vidrios industriales se procuran condiciones de elaboración más simples, lo que se logra añadiendo  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ , etc. (Salmang, 1962).

Entre las opciones de vidrio para elaborar reactores fotocatalíticos solares (de Sílice, Corex, Pyrex, Duran), el vidrio Pyrex es importante; pertenece a la familia de los vidrios bóricos polinarios, compuestos por  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  y  $\text{Na}_2\text{O}$ , con entre 10 y 20% de  $\text{Na}_2\text{O}$ , hasta 80 – 90% de  $\text{SiO}_2$  y el restante, de  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; por otra parte, los vidrios de sílice son también muy transparentes a la radiación UV, de manera similar que los vidrios bóricos y solo sobrepasados por el cuarzo y la fluorita (Salmang, 1962; Blanco, 2003).

En cuanto a sus componentes diferentes del  $\text{SiO}_2$ , el  $\text{CaO}$  disminuye la transparencia al UV por encima de los 300 nm; en tanto, el  $\text{B}_2\text{O}_3$  es bastante transparente a la radiación UV; la presencia de óxidos de hierro disminuye notoriamente la transmisión de radiación UV, mientras que la presencia de  $\text{Fe}^{3+}$ , Ti, Cr, V, Pb, Sb y Ce afectan negativamente la transmisión de radiaciones UV. La presencia de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es el factor de peso en la baja transmisión de radiación UV en muchos vidrios comerciales. Si en el vidrio hay  $\text{Fe}^{2+}$ , éste se oxidará hasta  $\text{Fe}^{3+}$  por la acción de la radiación UV, sobre todo en los dos primeros meses de exposición directa al Sol (Salmang, 1962).



De entre las opciones con buena transmitancia en la región ultravioleta, es el vidrio Pyrex el más fácilmente disponible en México, principalmente como tubos de diferentes diámetros y espesores. En la Figura 18 se muestra la variación del límite de transparencia (longitud de onda por debajo de la cual la transmitancia es cero), en el espectro ultravioleta y en función de su composición, de algunos vidrios.

### 3.9.2.2 *Superficies reflejantes*

En los sistemas de concentración solar, la irradiancia incide sobre una superficie que la canaliza y la concentra en una región, donde se coloca el receptor. La fracción de dicha irradiancia que logra llegar al receptor está delimitada por varios parámetros, como la reflectancia especular, el tipo de superficie reflejante (espejo de primera o de segunda superficie), el material del reflejante, los truncamientos en el perfil del CPC (en su caso) y las tolerancias y errores constructivos. En particular, es muy deseable que las superficies reflejantes posean una distribución espectral de reflectancia especular mayor al 85 – 90% en el rango de longitudes de onda útiles para activar el catalizador (de los 300 hasta los 400 nm para el uso de TiO<sub>2</sub> sin modificar).

De acuerdo con Stine y Harrigan (1986) y con mediciones experimentales propias, el aluminio (pulido o electro-pulido) es la mejor opción para aplicaciones fotocatalíticas en comparación con la plata, el oro y otros reflejantes metálicos. Blanco (2003) presenta un reflejante de segunda superficie con reflectancias especulares bastante constantes en la región UV, cercanas a 80%. Además de alta reflectancia, el material reflejante deberá soportar los efectos de la intemperie y tener un costo aceptable (Blanco, 2003), pues la inversión fija en esta parte de los reactores es importante y debe minimizarse. De aquí el que en ocasiones, para altas relaciones de concentración, se trunque la superficie del reflejante y se acepten las pérdidas de energía que esto ocasiona o se corrija el perfil para conservar la misma relación de concentración a expensas de incrementar, primero, la relación de concentración, y luego, conservar la apertura deseada (reduciendo  $\theta_{\max}$  en la curva resultante de mayor  $RC_g$  antes de truncar esta última), lo cual es congruente con el trabajo de Baum y Gordon (1984), donde se dice que  $\theta_{\max}$  se reduce al realizar el truncamiento por este medio.

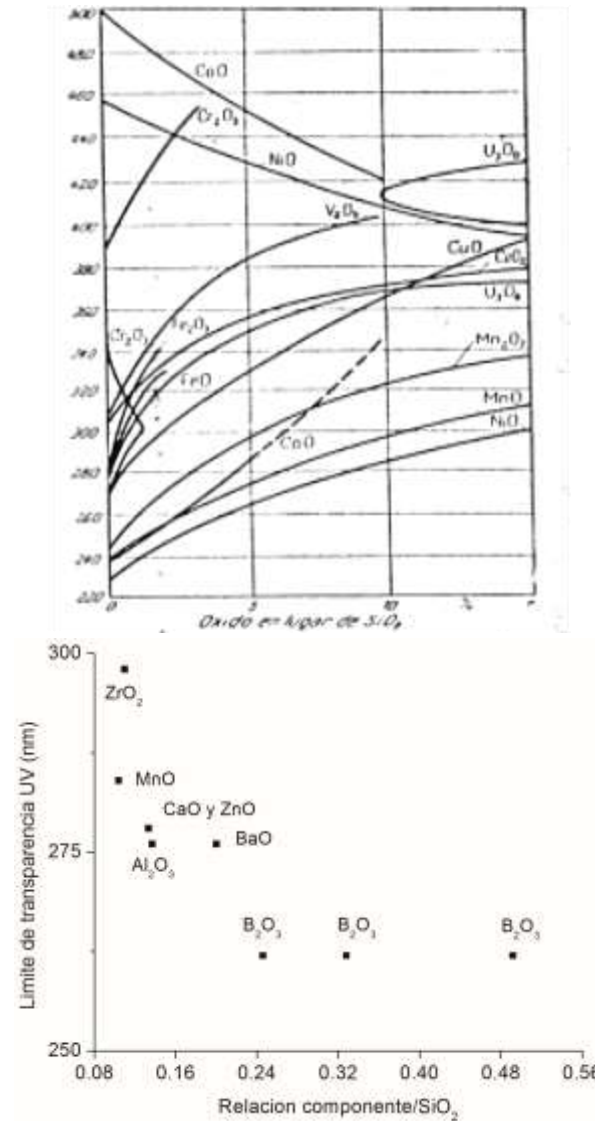


Figura 18. Efecto de la composición del vidrio sobre el límite de transparencia UV (De Salgman, 1962)

Por otra parte, el efecto de la reflectancia especular siempre menor que 100% incide en el factor de concentración geométrico, el cual es corregido por la reflectancia especular y el error típico de la superficie (Blanco, 2003):

$$RC_{g,e} = RC_g \left( \rho_s \frac{\sigma_{sun}}{\sigma} \right) \quad (94)$$

Donde  $RC_{g,e}$  es la relación de concentración efectiva,  $\rho_s$  es la reflectancia especular de la superficie,  $\sigma_{sun}$  es la mitad de la extensión angular del Sol (2.73 mrad) y  $\sigma$  es el error óptico total de la superficie (errores constructivos y de calidad óptica de la superficie).

De acuerdo con Rabl *et al.* (1979), el receptor de un concentrador tipo CPC que recibe energía radiante reflejada, siempre habrá de recibir una cantidad de energía, por unidad de área de apertura del colector, menor que un colector plano con la misma área, en una cantidad dada por:

$$\Delta E = (\eta_{oCP} - \sqrt{\rho_s})\eta_o G \quad (95)$$

Donde  $\eta_o$  es la eficiencia óptica del CPC,  $\eta_{oCP}$  es la eficiencia óptica del colector plano,  $G$  es la irradiancia y  $\Delta E$  es la disminución en la energía recibida por el receptor con respecto a la recibida en un colector plano. Así, para el caso de la irradiancia UV solar, con  $G_{UV}$  de 30 a 40  $W/m^2$ ,  $\rho_s$  entre 0.85 y 0.95 y  $\eta_o$  de 0.6 a 0.7,  $\Delta E$  varía de 1 a 2  $W/m^2$ .

### 3.9.2.3 *Soporte para las superficies reflejantes*

En ocasiones, la superficie reflejante es muy delgada y flexible, de manera que no tiene resistencia estructural por sí misma, y debe ser fijada en otra superficie que le dé soporte, la cual deberá ser resistente a la radiación solar, presentar un coeficiente de dilatación térmica bajo y permitir, por su naturaleza o por su maleabilidad, el conformarlo en el perfil del reactor CPC adecuadamente.

### 3.9.2.4 *Conectores hidráulicos*

A pesar de que resulta obvio considerarlos al momento de construir un reactor fotocatalítico basado en los concentradores CPC y tubos de vidrio, en ocasiones no es así. El acoplamiento entre los tubos de vidrio (o de teflón, que puede ser también usado en fotocatalisis heterogénea; Blanco, 2003) y el sistema hidráulico debe permitir que los tubos puedan ser conectados y desconectados ágilmente con fines de limpieza, sustitución de tubos rotos o deteriorados, etc. Una opción es el uso de adhesivos para pegar conectores, como tuercas-uni3n plásticas, a los tubos de vidrio, la cual es económica y simple pero con el problema del deterioro de muchos adhesivos por la radiaci3n solar y/o la humedad, lo que se traduce en fugas a mediano y largo plazo. Otra opci3n es utilizar conectores tipo oliva, elaborados del mismo vidrio, soldados en ambos extremos de cada tubo. Estos conectores permiten utilizar mangueras y abrazaderas para conectar entre s3 los tubos, y el reactor con el sistema hidráulico. Entre las limitantes para esta opci3n incluyen que en cada operaci3n de desconexi3n se desechan las mangueras plásticas y que no se pueden usar para altas presiones de operaci3n dentro del reactor. Aro-sellos para el acoplamiento de conectores metálicos con los tubos de vidrio y uniones con juntas de vidrio esmeriladas pueden tomarse en consideraci3n.

### 3.10 Circulación de agua por efecto termosifónico

El efecto termosifón es ampliamente usado en los sistemas solares térmicos y se refiere, de manera simplificada, a la circulación del agua (o del fluido de transferencia de calor) entre el colector y el tanque de almacenamiento (llamado termotanque) y viceversa, originado por el propio calentamiento de dicho fluido en el colector. Este calentamiento del fluido en el colector origina un decremento en su densidad, el cual origina una fuerza boyante ejercida sobre el fluido más frío, y de mayor densidad, ubicado en el tanque, por lo cual el fluido caliente asciende y el frío desciende. Este es el principio de operación de muchos calentadores solares de agua en todo el mundo. En la obra de Rabl (1976) ya se habla sobre esta forma de circulación del agua en colectores solares tipo CPC y en la de Bliss (1959) se analizan ya colectores planos para calentamiento de agua.

En el trabajo de Fraidenraich *et al.* (1999) se presenta una serie de expresiones útiles en el análisis térmico de un colector solar tipo CPC no evacuado (con la premisa de que la temperatura de los tubos del colector y del fluido es la misma). En ese trabajo se dice que las pérdidas (ópticas y térmicas por radiación) tienen un comportamiento exponencial ascendente cuando aumenta la diferencia de temperaturas entre el absorbedor y el ambiente, sin efecto importante de la irradiancia. Además se habla del decremento en la eficiencia de captación de energía del colector según crece la diferencia de temperaturas entre el fluido y el ambiente divididas por  $G$  que incide sobre el colector ( $(T_f - T_{amb})/G$ , con efecto positivo cuando es mayor la irradiancia.

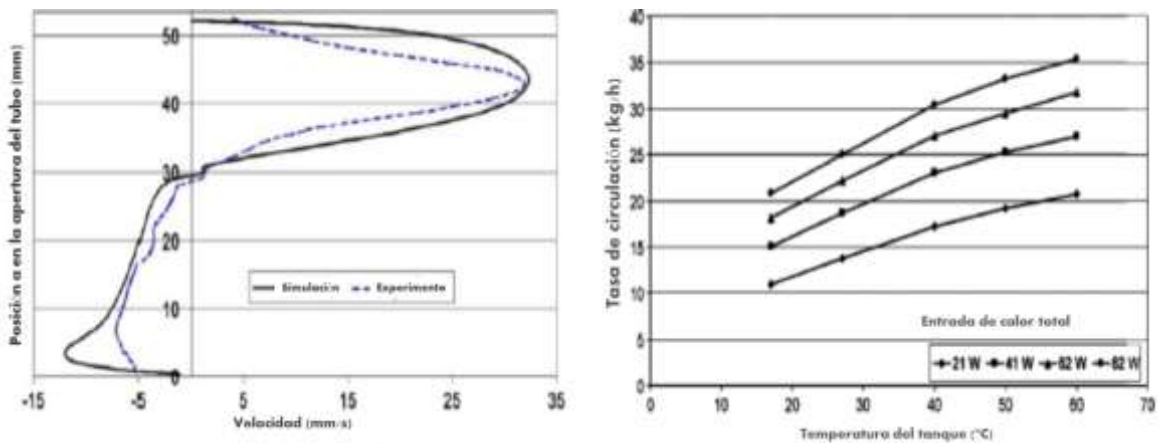


Figura 19. Perfiles de velocidad en la región central de un tubo evacuado de 50 mm de diámetro, longitud de 1.42 m, de un colector tipo CPC y caudal en un tubo (tomada de Morrison *et al.*, 2005).

Por otra parte, Morrison *et al.* (2005) miden el flujo en un colector tipo CPC con tubos evacuados cerrados en un extremo. De su trabajo se extrae la Figura 19, en la que se presentan mediciones dentro de un tubo evacuado.

En tanto, Taherian *et al.* (2011) presentan un estudio de un calentador de agua solar con colector plano de  $2.06 \text{ m}^2$  y un tanque de 106 L, 7 tubos aleteados, sin especificación del diámetro de los tubos. De su trabajo se extrae el gráfico presentado en la Figura 20, donde se presentan los caudales instantáneos de ese colector para un día típico soleado y otro nublado.

Con base en la Figura 20, los flujos totales de agua en el colector son el doble de los allí reportados, pues el área del colector es  $2.06 \text{ m}^2$ . De esta manera, en un día típico soleado su caudal mínimo fue cercano a  $0.0030 \text{ kg/s}$  ( $0.18 \text{ kg/min}$  ó  $10.8 \text{ kg/h}$ ) y su máximo, de  $0.24 \text{ kg/min}$  ( $14.4 \text{ kg/h}$ ) con irradiancia momentánea experimental de hasta  $1,100 \text{ W/m}^2$  en un día soleado.

En otro trabajo (Chuawittayawuth y Kumar, 2002) se analiza la circulación de agua en un calentador solar de agua ( $2 \text{ m}^2$ , 9 tubos de cobre con 12 mm de diámetro interno, aislamiento y cubierta de vidrio de 3 mm), mediante un colorante indicador. De ahí se obtiene la Figura 21, donde se observa que en el colector se logran caudales instantáneos de hasta  $20 \text{ cm}^3/\text{s}$  ( $72 \text{ L/h}$ ).

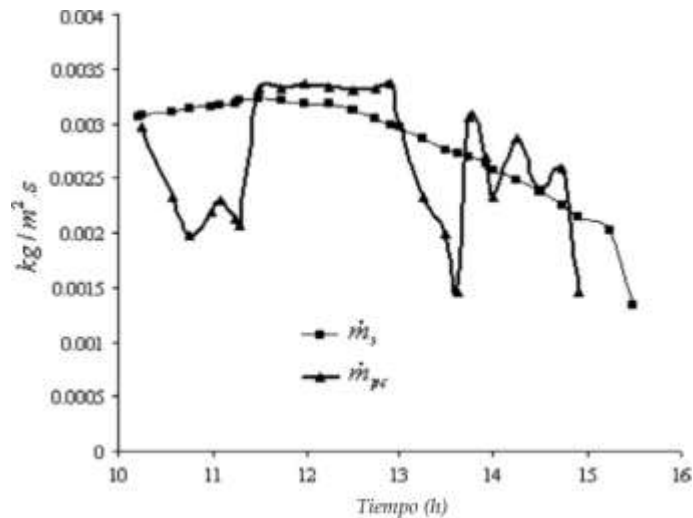


Figura 20. Caudal instantáneo en un colector solar plano para calentamiento de agua en un día típico soleado (cuadros) y nublado (triángulos); tomado de Taherian *et al.* (2011).

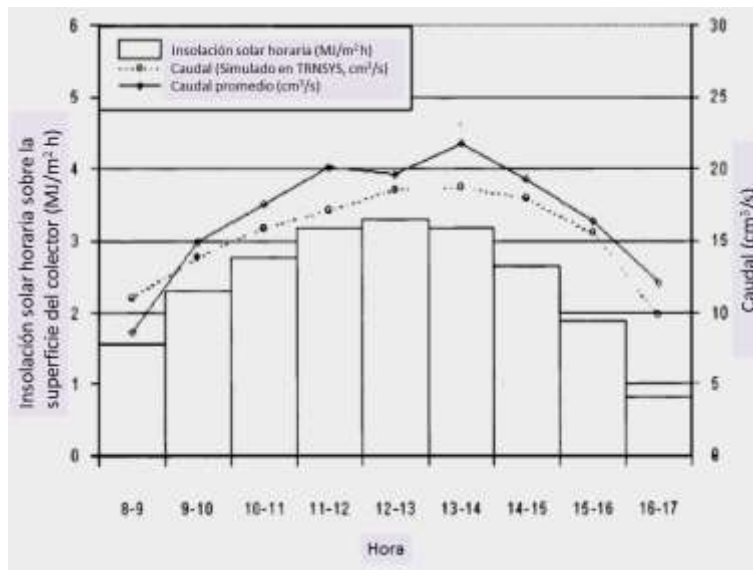


Figura 21. Caudal horario de agua en un colector plano expuesto a la radiación solar (Tomado de Chuawittayawuth y Kumar, 2002).

*“Siempre he concedido gran importancia a la forma en que se diseña y se realiza un experimento...  
El experimento debería diseñarse para abrir tantas ventanas como sea posible a lo imprevisto”*  
*Frédéric Joliot-Curie*

## **4. METODOLOGÍA**

### **4.1 Planteamiento general**

Dada la problemática del cambio climático asociado con el uso de la energía proveniente de fuentes convencionales, de la contaminación del agua a nivel nacional y global, asociada a la naturaleza no biodegradable de muchos nuevos contaminantes (contaminantes emergentes o de preocupación emergente) y al bajo porcentaje de aguas residuales tratadas, la fotocatalisis heterogénea solar en reactores con el catalizador inmovilizado es una opción que puede ser adecuada para depurar efluentes con moléculas disueltas no biodegradables. En este trabajo se desarrollaron propuestas tecnológicas encaminadas a conjugar el uso de la energía solar (fuente renovable y sostenible) para activar el catalizador de un sistema fotocatalítico y, en el mismo sistema, hacer circular el agua por efecto termosifónico desde un tanque hasta el colector del reactor y viceversa, efectuando en el colector la oxidación de moléculas orgánicas contaminantes.

En la Figura 22 se presenta un panorama general de las actividades efectuadas a lo largo de la investigación doctoral, donde se aprecia que versaron sobre siete ejes fundamentales a partir de los cuales se analizaron varios parámetros importantes y se desarrolló el prototipo final de un reactor fotocatalítico solar con una operación sostenible (desde el punto de vista energético) en la

que no se requiere energía de origen fósil en lo absoluto para su operación. Además, la divulgación de resultados y la formación de recursos humanos fueron efectuadas.

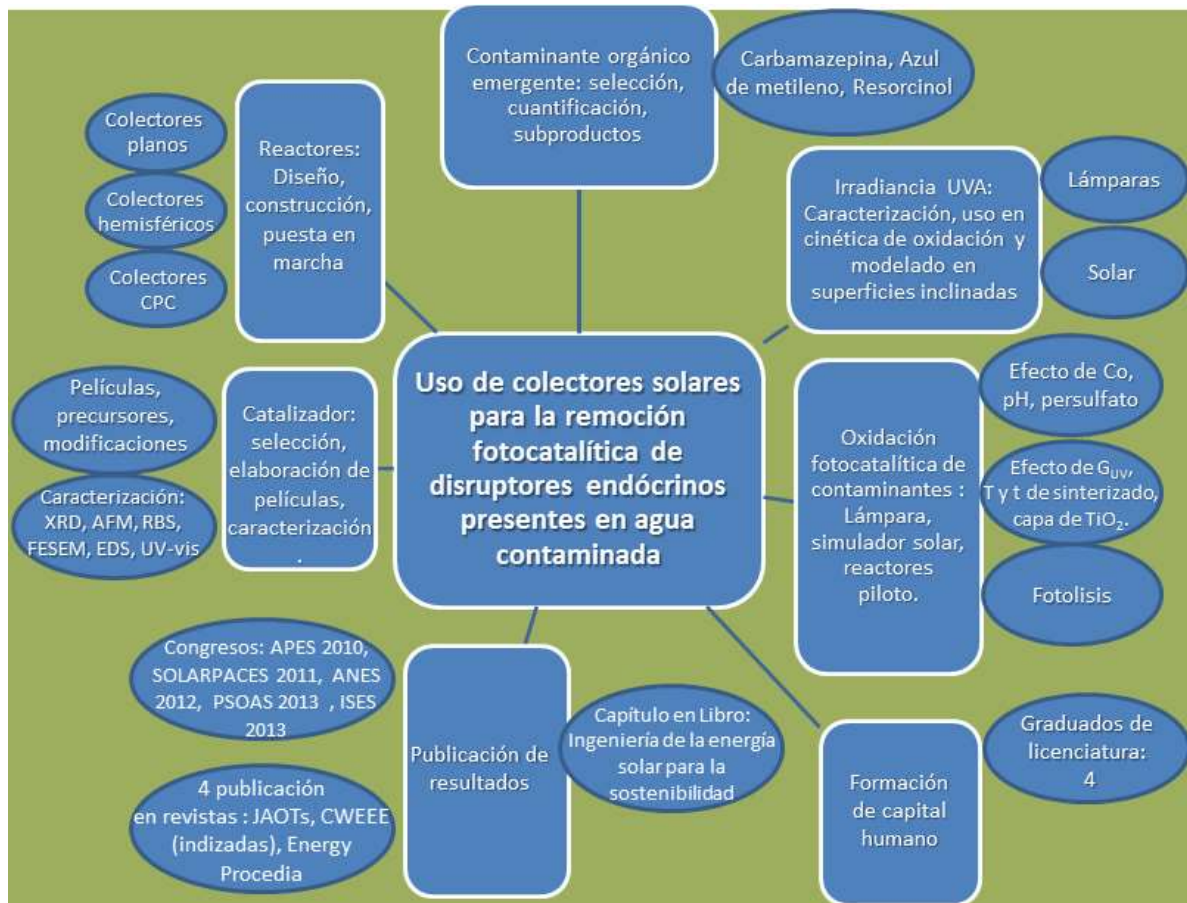


Figura 22. Desarrollo del trabajo doctoral.

## 4.2 Variables de operación y de respuesta

Se considera una *variable de operación* a aquella que se fija o se manipula dentro de valores establecidos; en tanto, una *variable de respuesta* es aquella que se determina o se produce en el sistema como consecuencia de la manipulación en la operación.

De acuerdo con los parámetros y factores establecidos en el marco teórico, basados en los trabajos de Herrmann (2005), Goslich *et al.* (1997), Malato *et al.* (2003) y Xu *et al.* (2008), se obtuvo una distribución de las variables de control y de respuesta como se presenta en la Tabla 9:



**Tabla 9. Variables de operación y de respuesta en el trabajo experimental**

<b>Parámetro</b>	<b>Tipo de variable y manejo</b>
<b>Factor de concentración</b>	Variable de operación RCg = 1 en reactores planos y hemisféricos; RCg = 1.25 en reactor tipo CPC
<b>Ángulo de incidencia</b>	Variable de operación Fijo a 90° con respecto a la superficie del reactor, en el trabajo a nivel laboratorio Variable con respecto a la superficie del reactor, en el trabajo a nivel piloto con irradiancia solar.
<b>Irradiancia UV-A recibida</b>	Variable de operación Fija en un pequeño rango de longitudes de onda y constante a nivel laboratorio, generada por lámparas de luz UVA. Variable, proveniente del Sol, a nivel piloto
<b>Cociente masa de contaminante/área de película de catalizador</b>	Variable de operación A modificar durante el experimento
<b>Concentración inicial del contaminante</b>	Variable de operación A modificar durante el experimento
<b>Área de captación</b>	Variable de operación Fija en cada reactor
<b>Caudal (volumen) a tratar</b>	Variable de operación A modificar durante el experimento
<b>Masa de catalizador</b>	Variable de operación. Constante en laboratorio y sistema piloto
<b>Turbulencia en el colector</b>	Variable de respuesta a nivel piloto
<b>Modificación química y/o superficial del catalizador</b>	Variable de operación No se realizó dopamiento en el presente trabajo. Sí se consideró una modificación de la superficie con TiO <sub>2</sub> mediante poli-etilenglicol adicionado a un precursor basado en ter-butóxido de titanio (0, 9, 12, 15 y 18 x 10 <sup>-4</sup> M de PEG-4000), tal como se describe en la tesis de licenciatura de L. Ángeles (Ángeles, 2012), la cual fue complementaria al presente trabajo.
<b>Tiempo de residencia hidráulico dentro del reactor</b>	Variable de operación a nivel laboratorio Variable de respuesta a nivel piloto
<b>Presencia de cationes o aniones inorgánicos (fosfatos, sulfatos y cloruros)</b>	Variable de operación: se mantuvo en niveles tan bajos como fue posible mediante el tratamiento del agua de laboratorio.
<b>pH</b>	Variable de operación Valor inicial fijo
<b>Adsorción de los contaminantes sobre el catalizador</b>	Variable de respuesta
<b>Temperatura de reacción</b>	Variable de respuesta
<b>Presencia de aceptores de electrones</b>	Variable de operación
<b>Eficiencia de remoción del contaminante y del reactor</b>	Variabes de respuesta

### 4.3 Trabajo experimental

#### 4.3.1 Reactores fotocatalíticos: Diseño conceptual, construcción, caracterización básica y puesta en marcha.

##### 4.3.1.1 Reactores fotocatalíticos basados en colectores planos

La primera propuesta de reactor fotocatalítico basado en un colector plano fue el tener en paralelo dos cristales Activ (Pilkington), los cuales poseen una capa nanoscópica de  $\text{TiO}_2$  anatasa sobre otra capa de  $\text{SiO}_2$ , de 3 mm de espesor, 50 x 100 cm, la cara recubierta hacia el interior y con una separación entre ellos de 6 mm. Se ensambló un modelo con ángulo de aluminio, tubos de cobre de 2 in para los cabezales y de 3/8 in (flexible) para la alimentación al reactor, perforaciones centradas a la cara interna del ángulo colocadas cada 5 cm en los costados más cortos para alimentar el agua y con deflectores de acrílico para modificar la dirección del flujo dentro del colector. Los cabezales fueron alimentados y vaciados mediante manguera flexible de 5/8 in para evitar en uso accesorios, los cuales generarían una mayor caída de presión entre el tanque y el colector.

El material del marco fue ángulo de aluminio anodizado de  $\frac{3}{4}$  in de ancho y  $\frac{1}{8}$  in de espesor, el cual fue pegado al cristal con silicón para alta temperatura y colocado sobre una base aislada con fibra de vidrio, construida también en ángulo de aluminio de  $\frac{3}{4}$  in y  $\frac{1}{8}$  in de espesor y lámina de Galvanil® calibre 18 pintada de color negro mate. El colector fue alimentado de un tanque de 19 L aislado térmicamente con fibra de vidrio de 2 in de espesor y forrado con aluminio, con un jarro de aire hecho de tubo de PVC de  $\frac{1}{2}$  in. El vidrio inferior se pintó de color negro mate por su exterior para favorecer el calentamiento del agua dentro del colector (Figura 23, superior).

Se probaron versiones intermedias (no mostradas) en las que se varió la orientación (de vertical a horizontal con respecto al lado de mayor longitud), se incrementó el volumen del tanque y se adicionaron soportes para evitar ruptura del vidrio por la presión hidrostática. De estas versiones intermedias surgió la versión final (Figura 23, inferior).

La superficie expuesta del colector plano final fue de  $0.429 \text{ m}^2$ . La resistencia mecánica de este modelo se probó con agua a temperatura ambiente en un tanque colocado a una altura de 50 cm y con nivel del espejo de agua en su interior variable entre 0 y 80 cm por encima del fondo del tanque.



Figura 23. Reactores fotocatalíticos basados en un colector plano. Arriba, primera versión con cabezales de cobre de 1 in. Abajo, versión final en acero inoxidable tipo A-304.

El volumen de agua irradiada es 3.145 L y el tanque tuvo una capacidad variable, siendo el máximo 120 L y el mínimo propuesto de 30 L. Con esto, la relación área irradiada/volumen tratado es entre 3.6 y 14.3  $\text{m}^2/\text{m}^3$  y la relación entre el área irradiada y el volumen irradiado es 136.4  $\text{m}^2/\text{m}^3$ .

En el prototipo final se agregó el colector plano de cobre que se describe en la sección 4.3.1.3 para hacer circular el agua por efecto termosifón.

#### 4.3.1.2 Reactores tipo balsa

Las primeras pruebas de desintoxicación de agua en el laboratorio fueron efectuadas en un reactor tipo balsa. El reactor a nivel laboratorio se construyó de acero inoxidable tipo 304; tuvo forma cilíndrica y un par de bridas con sellos de neopreno de 0.25 in de espesor para colocar un vidrio circular con dióxido de titanio en su fondo. A este reactor se le colocaron tres tubos de acero inoxidable para instalar instrumentos y tomar muestras, comunicados con su interior en el fondo

(Figura 24). El reactor tuvo un diámetro interno de 0.146 m, el cual equivale a un área irradiada de 0.017 m<sup>2</sup>. El volumen inicial de agua a tratar fue mantenido constante en 0.3 L y se efectuaron correcciones en la concentración/absorbancia por la evaporación del agua en las pruebas, basada en considerar constante su tasa con respecto al tiempo de reacción y que los contaminantes no se volatilizan de manera importante durante los estudios (el Resorcinol, los tri hidroxí bencenos y el Azul de Metileno son moléculas no volátiles; Sigma – Aldrich, 2013). Las expresiones para efectuar dicha corrección son:

$$Abs_{corr} = Abs_{exp} \cdot \frac{V_o - V_{evap}}{V_o} \quad (96)$$

$$C = Abs_{corr} \cdot m + b \quad (97)$$

Donde  $Abs_{corr}$  es la absorbancia corregida por evaporación,  $Abs_{exp}$  es la medición experimental de la absorbancia,  $V_o$  y  $V_{evap}$  son el volumen inicial y evaporado, respectivamente,  $C$  es la concentración (mg/L), y  $m$  y  $b$  son la pendiente y la ordenada al origen, respectivamente, de la curva de calibración para el Resorcinol acuoso.

Para el presente trabajo se utilizó sólo la ecuación 96 debido al traslape de los tri hidroxí fenoles en las longitudes de onda a las que absorbe el Resorcinol, el cual impidió cuantificar a los analitos por separado a lo largo de las oxidaciones fotocatalíticas efectuadas.

La radiación ultravioleta fue aportada por la lámpara UVP modelo B-100SP, cuya potencia nominal es 160 W y tiene su máxima emisión a 365 nm con un rango de longitudes de onda muy pequeño (Quiñones, 2009). Esta lámpara se colocó en la parte superior del reactor a 14.5 cm del fondo.

El reactor fue mantenido a la temperatura deseada mediante un baño de agua, recirculada desde un depósito hasta un enchaquetamiento alrededor del reactor, mediante una bomba sumergible Little Giant modelo P-AAA con un by – pass para regular el caudal en 0.923 L/min. La temperatura del agua fue incrementada mediante la propia lámpara de luz UVA y controlada mediante su enfriamiento por convección forzada con aire mediante un ventilador de 40 W marca Birtman Ultravent. Las soluciones de Azul de Metileno dentro del reactor fueron agitadas con una barra de agitación magnética de 1 cm de longitud en una parrilla Thermolyne modelo Cimarec 3, girando a 120 rpm aproximadamente.

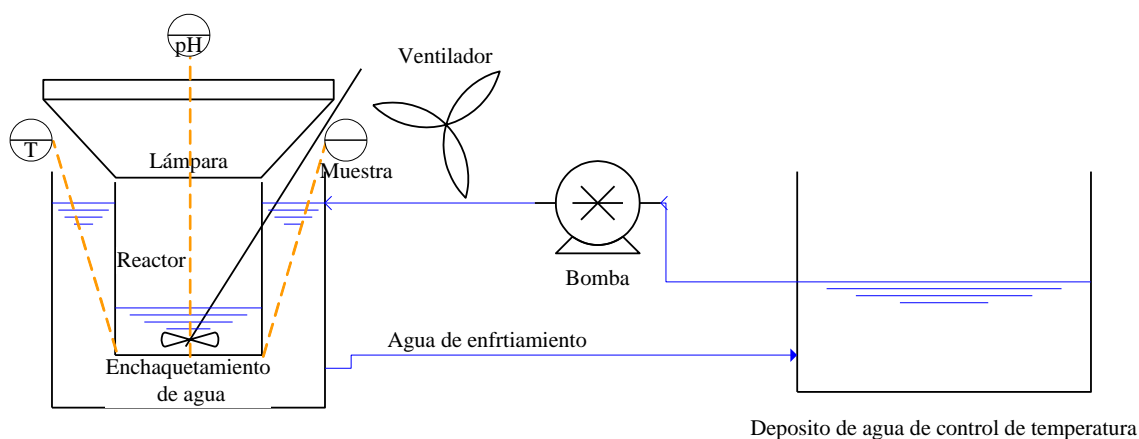


Figura 24. Sistema experimental a nivel laboratorio con reactor tipo balsa.

Las pruebas fotoquímicas posteriores con de Azul de Metileno y de Resorcinol fueron realizadas en reactores discontinuos tipo balsa constituidos por un tanque cilíndrico de polietileno de alta densidad (HDPE) de 1 in de profundidad y 6 in de diámetro interior, en cuyo fondo se colocaron los vidrios, cuya cara recubierta con  $\text{TiO}_2$  quedó hacia arriba (Figura 25). Aquí se vertieron 300 mL de la solución a tratar y por encima de este sistema se recibió la irradiación UV – visible de origen solar o de lámpara. Se decidió retirar el baño de agua (regulador de la temperatura) debido a que una meta del presente trabajo es el usar la circulación por efecto termosifón en el reactor, el cual implica un calentamiento del agua en el sistema. Se efectuaron experimentos simultáneos mediante varios de estos reactores.

En este conjunto de reactores, el área expuesta a la irradiación UVA fue de  $132.730 \text{ cm}^2$  y la profundidad del espejo de agua fue de 2.260 cm, con lo que se trataron  $0.023 \text{ m}^3$  por metro cuadrado de colector.

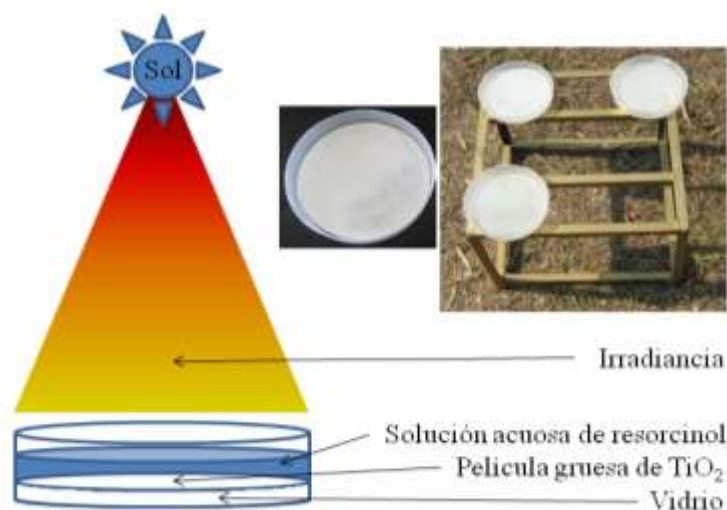


Figura 25. Reactor fotocatalítico tipo balsa expuesto a la irradiación UVA solar.

#### 4.3.1.3 Reactor fotocatalítico basado en colectores hemisféricos

Posteriormente a la construcción de los prototipos planos, se ensambló un prototipo basado en tres colectores en serie alimentados de un tanque de 4 L, conectados a un pequeño colector plano de cobre (1.384 cm de diámetro interno, con superficie extendida de cobre de 10 cm de ancho, 100 cm de longitud, recubrimiento no selectivo negro mate, aislado con fibra de vidrio de 2.5 cm de espesor al fondo, cubierta simple de vidrio sódico – cálcico de 3 mm de espesor) y finalmente, conectado al tanque (Figura 26). En cada uno de los tres colectores se dispuso de un arreglo de dos vidrios circulares deformados térmicamente a 605°C por dos horas durante el sinterizado de las películas de TiO<sub>2</sub>, (ver sección 4.3.2), con forma hemisférica de aproximadamente 1 cm de profundidad y de 18 cm de diámetro expuesto a la irradiación (20 cm de diámetro total de cada vidrio). El termo-deformado de los vidrios para obtener un casquete hemisférico se realizó para incrementar su resistencia estructural en comparación con aquella de los vidrios planos de los reactores basados en colectores planos y de los reactores tipo balsa.

Los vidrios de este prototipo se instalaron, con la cara recubierta hacia el interior, sobre ambas caras de un aro de PVC de 10 in de diámetro exterior y 7 in al interior, con seis perforaciones radiales equidistantes para la inserción de tornillos de fijación, los cuales fijaron vidrios y aro a dos bridas metálicas exteriores. El agua se alimentó a cada colector mediante dos conductos de 3/8 de pulgada (nominales) en un extremo de cada aro y se extrajo por otros tres conductos del mismo diámetro nominal, los cuales recibieron conectores oliva roscados que a su vez se unieron con manguera de Tygon (Figura 26). La inclinación de este prototipo fue fijada en 19.4° con respecto a la horizontal y se orientó hacia el sur.

En cada uno de los colectores se contuvieron 300 mL (determinación experimental) y en la experimentación se utilizaron 1,500 mL de agua a descontaminar, por lo que se irradiaron 900 mL en total y en el tanque, el colector plano de cobre y en las líneas de conducción se almacenaron 600 mL (de estos, 150 mL estuvieron en el colector de cobre). El área proyectada de los tres colectores en conjunto es  $744.86 \text{ cm}^2$  ( $0.075 \text{ m}^2$ ), por lo que se trataron  $0.020 \text{ m}^3$  por cada metro cuadrado de área de colector hemisférico y se irradiaron  $0.012 \text{ m}^3/\text{m}^2$  de agua en el área expuesta de los colectores.



Figura 26. Reactor fotocatalítico solar energéticamente autónomo basado en colectores hemisféricos.

#### 4.3.1.4 *Reactor fotocatalítico solar energéticamente autónomo basado en colectores de parábola compuesta (CPC) de baja concentración*

Con base en las limitaciones notadas en el desempeño de los prototipos previos, descritos en la sección de resultados), se diseñó un reactor (Figura 27) basado en un conjunto de 20 tubos de vidrio Pyrex de 13 mm de diámetro externo, 1.5 mm de espesor de pared y 30 cm de longitud, cada uno de los cuales es el receptor cilíndrico de un colector de parábola compuesta (CPC) simétrico.

En la Figura 17 se presenta el perfil del colector empleado para cada tubo, con una relación de concentración geométrica de 1.250, sin truncamiento. No se colocaron aislantes térmicos en el colector, en el tanque ni en los tubos debido a que en este sistema no se busca un gran incremento en la temperatura del agua, la cual deberá ser, de hecho, menor que 80°C (Herrmann, 2005), sino sólo se plantea un incremento suficiente para que el agua ascienda por efecto termosifón, esto es, al calentarse se tenga un decremento en la densidad el agua en los tubos y se ejerza entonces una fuerza boyante por el agua en el tanque, más densa y fría, desplazando entonces al agua caliente, hecho que favorece la circulación del agua.

Los colectores fueron instalados inclinados y cada uno se conectó a un tanque de almacenamiento horizontal de 2,000 mL, elaborado en cobre (1 m de longitud, 5 cm de diámetro interno). Se utilizó un arreglo de mangueras de 3/8 de pulgadas, conectores oliva de HDPE y una válvula de esfera para permitir o no la interconexión del tanque con la parte inferior del conjunto de tubos (Figura 27), lo cual permite propiciar la circulación ascendente y descendente de manera simultánea en cada tubo o la circulación ascendente en los tubos y descendente en las líneas de interconexión.

El reactor se inclinó 19.4° con respecto a la horizontal (inclinación igual que la latitud del emplazamiento del reactor, ciudad de México) y se colocó orientado hacia el sur, dejándose fijo a lo largo de las pruebas de oxidación fotocatalítica.

Cada uno de los tubos tiene un volumen interno de 23.600 mL, por lo que en todo el conjunto de colectores CPC se exponen a la irradiancia UVA 471 mL de agua contaminada. Dado que el volumen inicial de trabajo fue siempre de 2,000 mL, se irradiaó el 23.55% del volumen total en cada recambio del agua en los colectores. El cociente del volumen de agua irradiaada con respecto al área de colección es 0.003 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> (318.47 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>) y la relación entre el total de agua en tratamiento y el área de colección es 0.013 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> (75 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>).





Figura 27. Reactor fotocatalítico solar energéticamente autosuficiente basado en colectores CPC.

El perfil reflejante se elaboró con reflejante de aluminio comercial y auto-adherible (3M) que fue aplicado sobre láminas de cobre, formadas a la geometría deseada del colector mediante un rodillo metálico. Los soportes para los perfiles característicos de estos colectores se realizaron en acrílico transparente de 6 mm de espesor mediante corte laser a partir del perfil transcrito en formato CAD y como poli-línea a la escala deseada y en las unidades necesarias (sistema métrico; en este caso en milímetros). A cada colector se le colocaron soportes en las orillas (con su contraparte para sostener los tubos) y además otros dos soportes equidistantes en la parte inferior y no visible de cada perfil para conservar la curvatura adecuada (Figura 28).



Figura 28. Perfil con curvatura de parábola compuesta con soportes de acrílico.

Con respecto a la caracterización de los materiales de los reactores, además de la determinación de dimensiones y configuraciones hidráulicas, se determinó transmitancia y reflectancia especular relativa de los tubos Pyrex y de los vidrios sódico – cálcicos, así como la reflectancia especular relativa de las diversas opciones de reflejante analizadas (dos reflejantes auto-

adheribles de 3M y uno de uso en industria automotriz de decoración). Esta caracterización básica se efectuó en un espectrofotómetro Shimadzu UV-1601 con el empleo de aditamentos de reflectancia especular relativa a 5° y de manejo de muestras sólidas.

En forma resumida, las capacidades de tratamiento estudiadas en este trabajo son presentadas en la Tabla 10:

**Tabla 10. Capacidades de tratamiento establecidas en los reactores fotocatalíticos**

Reactor fotocatalítico / fuente de energía UVA	Característica de tratamiento		
	Volumen tratado por unidad de área del colector, m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup>	Volumen irradiado por unidad de área del colector, m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup>	Área de colector usada por volumen de agua tratada, m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>
Tipo balsa, acero inoxidable	0.018	0.018	55.800
Tipo balsa, HDPE,	0.023	0.023	44.244
Con colector plano rectangular	0.070 - 0.280	0.007	3.575 - 14.300
Con tres colectores hemisféricos, solar.	0.020	0.0121	49.657
Con veinte colectores tipo CPC	0.013	0.003	75.000

#### **4.3.2 Catalizador: Selección del catalizador, selección del precursor y condiciones de sinterizado, elaboración de películas de TiO<sub>2</sub>, caracterización de catalizador y películas.**

Con base en revisión documental se eligió al dióxido de titanio puro como el catalizador, ya que es el que ha dado los mejores resultados, es de bajo costo, de fácil adquisición, inocuo, estable químicamente y fotoactivo ante radiación con longitudes de onda por debajo de 400 nm, la cual puede ser proporcionada por el Sol (Herrmann, 2010; Malato *et al.*, 2007; Herrmann, 2005; Houas *et al.*, 2001).

La forma del TiO<sub>2</sub> que ha sido más estudiada en aplicaciones fotocatalíticas ha sido la que se distribuye como Degussa P25, consistente en una mezcla de fases cristalinas anatasa y rutilo, con amplio predominio de la primera hasta aproximadamente 78 a 80% de anatasa, 15 a 22% rutilo y el resto amorfo (Ohtani *et al.*, 2010; Yu *et al.*, 2006).

En el desarrollo de este trabajo no se usó el polvo P25 debido a que ha sido reportado que hay una mejor adherencia de las películas de TiO<sub>2</sub> a partir de precursores orgánicos que a partir de suspensiones del catalizador en polvo. De entre las amplias opciones de precursores disponibles, se seleccionó una que dio un buen resultado tanto en adherencia como en actividad fotocatalítica: el reportado por Novotna *et al.* (2010). Dado que en el grupo de investigación no se tenía experiencia

previa en la elaboración de este tipo de materiales y su conformación en películas gruesas y porosas, este precursor fue uno de los puntos de partida; otras alternativas son evaluadas en los trabajos de Martínez (2014) y Ángeles (2012), y en la investigación doctoral de Hernández (2014) y en el de posdoctoral de Méndez – Arriaga (2012). Mediante la comparación de las características de las películas y de sus eficiencias en la oxidación de contaminantes orgánicos obtenidas en los trabajos del grupo de Energía Solar dirigido por Rafael Almanza, se podrán tener mejores elementos en la selección de un precursor adecuado en posteriores investigaciones.

En las primeras etapas de la presente investigación, las películas de TiO<sub>2</sub> sobre vidrio se realizaron con polvo de dióxido de titanio en fase anatasa en tamaño nanoscópico (Sigma-Aldrich, producto 232033, con pureza de 99.80%), el cual fue inmovilizado sobre vidrios circulares planos mediante adhesivo epóxico Devcom. Al transcurrir las primeras cinco pruebas, el adhesivo epóxico fue afectado por el agua y, presumiblemente, por los radicales hidroxilos, de manera que se desprendió del vidrio y su uso fue cancelado.

Posterior a esto, el resto de las películas se realizó mediante el proceso sol – gel. El dióxido de titanio se conformó en películas gruesas, en cantidad de capas variada, sobre el vidrio deseado al que se le aplicó un recubrimiento previo con dióxido de silicio también mediante el proceso sol – gel.

La composición de los precursores para el SiO<sub>2</sub> se determinó con base en los trabajos de Novotna *et al.* (2010), quienes establecen que para preparar las películas de SiO<sub>2</sub> son necesarios tetraetoxisilano (TEOS), etanol y HCl; el cociente molar de TEOS/HCl es 10 y el cociente TEOS/etanol debe ser 0.1 (se necesitan 100 mL de TEOS y 4.45 mL de HCl al 37% por cada 263.92 mL de etanol). Para las películas usadas a nivel laboratorio con la lámpara como fuente de radiación se utilizó esta composición. Aquí, todos los componentes fueron mezclados y agitados por tres horas a temperatura ambiente en un matraz de bola de fondo plano con condensador de vapores en la parte superior. Posteriormente, se tomaron 1.12 mL de la mezcla (precursor) con una pipeta de émbolo, para luego aplicarlos sobre la superficie de los vidrios (dosis: 50 mL/m<sup>2</sup>/capa). Los sustratos se secaron a temperatura ambiente por 30 min en un desecador para luego sinterizarse por cuatro horas en una mufla marca Lindberg Sola Basic (aire, presión atmosférica) a 400°C con un incremento medio de temperatura de 10°C por minuto. Posteriormente al sinterizado y al enfriamiento de los vidrios en un desecador con sílica – gel, se les retiró manualmente el exceso de SiO<sub>2</sub> con un escobillón suave para laboratorio, se lavaron con agua de laboratorio y se dejaron secar al aire. Este proceso fue repetido para cada capa una de las dos capas agregadas.

Con el avance en la elaboración de las películas de SiO<sub>2</sub> se notó que con el uso del precursor tal y como lo proponen Novotna *et al.* (2010) se obtienen films porosos de sílica pero la cantidad de lajas era importante. Estas lajas se desprendían fácilmente, arrastrando en este proceso al TiO<sub>2</sub> depositado sobre ellas, de manera que se decidió primero el retirar el exceso del sol aplicado mediante escurrimiento antes del secado y el sinterizado (Tabla 11).

**Tabla 11. Composición de los precursores empleados para las películas de SiO<sub>2</sub> y de TiO<sub>2</sub>.**

Especie química	Composición, fracción molar		
	SiO <sub>2</sub> , Novotna <i>et al.</i> (2010)	SiO <sub>2</sub> , modificado	TiO <sub>2</sub> , basado en Novotna <i>et al.</i> (2010)
TEOS	1.00	1.00	
H <sup>+</sup>	0.10	0.05	0.05
Etanol	10.00	50.00	
Isopropóxido de titanio			1.00
Acetil acetona			5.00
Iso propanol			5.00

Posteriormente, con base en los estudios de la transmitancia de las películas de SiO<sub>2</sub>, se disminuyó la concentración de TEOS en el precursor hasta llegar a 20% de su cantidad inicial, conservando la limpieza manual del escaso excedente y las condiciones de sinterizado.

Para las películas de TiO<sub>2</sub>, también se inició con la formulación propuesta por Novotna *et al.* (2010) y presentada en la Tabla 11, con la salvedad de que en la citada obra no se especifica la relación molar de cada uno de los disolventes. Ante ello, se propuso iniciar con iguales fracciones molares de cada uno de ellos (acetil acetona e iso propanol) y esta proporción se mantuvo constante en todas las películas elaboradas. Se adicionaron el iso-propanol, la acetil acetona, el iso-propóxido de titanio y el ácido nítrico concentrado (fuente de protones H<sup>+</sup>) en este orden al matraz de bola de fondo plano y se agitaron vigorosamente por tres horas mediante agitación magnética. Posteriormente se efectuó la aplicación de este precursor sobre los vidrios mediante *dip-coating*, la evaporación de los disolventes al aire y el sinterizado en la mufla. En la obra de Novotna *et al.* (2010) se presenta que es a 500°C el sinterizado adecuado para el TiO<sub>2</sub>. Sin embargo, en este trabajo doctoral se inició a realizar el sinterizado a 605° C con base en el trabajo de Hurum *et al.* (2006) ya que ellos establecen que es desde 550°C hasta 625° C que se obtiene 100% de fase cristalina anatasa para el TiO<sub>2</sub>, siendo esta fase la reportada como la más activa fotocatalíticamente. Con base en pruebas preliminares y en los trabajos de Novotna *et al.* (2010) y de Horum *et al.* (2006) se determinó aplicar 0.050 L/m<sup>2</sup> de precursor sobre los sustratos de vidrio.

En el caso de las películas de TiO<sub>2</sub> se hicieron pruebas para determinar el efecto del tiempo y de la temperatura de sinterizado sobre las estructuras cristalinas y sobre la actividad fotocatalítica de los catalizadores. De esta manera, se varió la temperatura de sinterizado desde 500 hasta 675°C y el tiempo de sinterizado desde 0.5 hasta 24 h. En todos los casos la atmósfera dentro de la mufla al sinterizar fue de aire ambiental sin un control extra en la humedad o en la presencia/ausencia de gases.

Las películas de SiO<sub>2</sub> y de TiO<sub>2</sub> obtenidas se analizaron mediante Microscopia de Fuerza Atómica (AFM), Espectroscopía de retro-dispersión de Rutherford (RBS), Espectroscopía RAMAN (RAMAN), Difracción de Rayos X (XRD), Microscopia Barrido Electrónico con Emisión de Campo (FE-SEM) y espectrofotometría UV-visible para absorbancia, transmitancia y reflectancia especular relativa a 5° (UV-vis). Los datos técnicos de los equipos y su localización se presentan en la Tabla 12.

**Tabla 12. Equipos utilizados para caracterizar las películas y medidores parámetros importantes.**

Técnica analítica	Equipo		
	Modelo	Marca	Ubicación del equipo
<b>Espectrofotometría UV-vis</b>	Espectrofotómetro UV-1601	Shimadzu	Planta Solar, Instituto de Ingeniería, UNAM.
<b>Espectroscopia RAMAN</b>	Espectrómetro Raman Dispersivo XR, con microscopio Olympus BX51.	Almega	CCADET, UNAM.
<b>Espectroscopia de retro-dispersión de Rutherford</b>	RBS, iones de He <sup>+</sup> , 2 MeV	---	Instituto de Física, UNAM.
<b>Difracción de rayos X</b>	D 5000	Siemens	FES Cuautitlán, UNAM.
<b>Microscopía de fuerza atómica</b>	Easyscan E-AFM	Nanosurf	Facultad de Ciencias, UNAM.
<b>Microscopía electrónica de barrido</b>	JSM 7600 F Con un detector EDS (Oxford INCA, X-ACT)	JEOL	Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.
<b>Espectro-radiometría</b>	Espectrorradiómetro Field Spec Pro®	ASD	Instituto de Ingeniería, UNAM
<b>Radiometría solar (irradiancia global, directa y difusa)</b>	Radiómetro PY26523	U-COR	Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM
<b>Radiometría solar (irradiancia UVA )</b>	Radiómetro UVA TUVR	Eppley	Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM
<b>Medición de pH</b>	Medidor de pH HI8314	Hanna Instruments	Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM

### **4.3.3 Contaminante orgánico de preocupación emergente: selección, calibración, calibración de subproductos para el contaminante seleccionado.**

Se realizó una búsqueda de información reportada sobre remoción de disruptores endocrinos presentes, mismos que se presentan en concentraciones variables, en aguas residuales y para abastecimiento humano. También se investigó sobre varias sustancias consideradas como disruptores endocrinos para seleccionar un grupo de ellas que presentara, por su concentración, su impacto ambiental, dificultad de eliminación del agua y formación de subproductos tóxicos, un riesgo en la población o el medio ambiente.

Con base en la información obtenida en esta búsqueda y reflejada en el capítulo 3 del presente trabajo, se seleccionaron dos compuestos: Carbamazepina y Resorcinol. De estos, fue el Resorcinol la elección final debido a la baja solubilidad de la carbamazepina en agua, con la consecuente limitación en que las concentraciones iniciales no pudieron ser suficientemente altas como para determinarse en el equipo disponible ni suficientemente bajas como las reportadas en matrices ambientales reales. En tanto, el Resorcinol es bastante soluble en agua y su coeficiente de absorptividad molar es suficientemente alto como para que se cuantifique fácilmente en concentraciones de 1  $\mu\text{g/L}$  en adelante en celdas de espectrofotómetro con longitud de paso óptico de 1 cm. Además, para pruebas enfocadas a determinar la actividad del catalizador, se empleó Azul de Metileno (MB por sus siglas en inglés) como contaminante modelo ya que su oxidación por fotocátalisis ha sido ampliamente reportada como buena o excelente (Ramalho *et al.*, 2009; Nezamzadeh – Ejhieh y Hushmandrad, S., 2010; Houas *et al.*, 2001; Sudhir *et al.*, 2010).

La cuantificación de los contaminantes y de algunos subproductos de oxidación fue realizada mediante espectrofotometría UV – visible en un equipo Shimadzu UV-1601, con celdas de 1 y 10 cm de longitud de paso óptico. Típicamente, para el análisis de las muestras con Resorcinol se usaron celdas de cuarzo con 1 cm de longitud de paso óptico y se usaron celdas de plástico para los experimentos con Azul de Metileno. Fue solamente para el Resorcinol que se analizaron los primeros productos de oxidación esperados: los tri-hidroxi bencenos. Los tres posibles compuestos (1, 2, 3 tri hidroxi benceno, 1, 2, 4 trihidroxi benceno, 1, 3, 5 tri hidroxi benceno) fueron medidos por espectrofotometría, con la limitante de que en los dos primeros casos, las absorbancias máximas son bastante cercanas a la del Resorcinol). De esta manera, incrementos en la absorbancia en longitudes de onda características del Resorcinol al transcurrir de las reacciones fotocatalíticas habrán de atribuirse a la formación de algunos tri-hidroxi bencenos.

#### **4.3.4 Irradiancia Ultravioleta A: Selección de fuentes, medición y caracterización, modelado.**

Las fuentes de energía UVA utilizadas en la presente investigación son:

- a) Lámpara UVP (modelo B100-SP,  $\lambda_{\max} = 365$  nm) de 160 W nominales, con filtro.
- b) Lámpara UVP (modelo B100-SP,  $\lambda_{\max} = 365$  nm) de 160 W nominales, sin filtro.
- c) Simulador solar Suntest (X++, Atlas Corp) con lámpara de radiación UVA.
- d) Sol, con reactores horizontales o inclinados  $20^\circ$  con respecto a la horizontal.

La irradiancia de la lámpara con y sin filtro se determinó mediante el espectro-radiómetro (Tabla 10) para varias posiciones dentro del reactor y para varias distancias de la lámpara sobre el mismo. El colocar la lámpara a varias distancias encima del reactor permitió trabajar con varias irradiancias sobre el catalizador.

En el caso del simulador solar la irradiancia se mantuvo fija con el uso del software del propio equipo, de manera que su valor fue prácticamente constante a lo largo de las pruebas efectuadas y solamente presentó un máximo durante el tiempo de calentamiento inicial de la lámpara.

En los experimentos basados en el uso de la irradiancia UVA solar en las oxidaciones fotocatalíticas se tuvieron las variaciones horarias y estacionales ordinarias. La cuantificación del recurso solar se efectuó en la Estación Radiométrica de la Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM (Ciudad de México) mediante los instrumentos descritos en la Tabla 12.

#### **4.3.5 Fotoquímica y procesos relacionados.**

Se efectuaron experimentos de adsorción sobre los catalizadores inmovilizados, termólisis, fotólisis y oxidación fotocatalítica de Resorcinol y/o Azul de Metileno acuosos. Además, se comparó el uso de Persulfato como agente aceptor de electrones con respecto al oxígeno disuelto, el efecto del pH inicial en la fotólisis y en la oxidación mediante fotocatalisis heterogénea. En el caso del uso del Persulfato de sodio como agente oxidante (aceptor de electrones), éste fue comprado a Reasol S.A. de C.V. y se utilizó sin mayor purificación con una pureza de 95%. La eficiencia de oxidación fotocatalítica con respecto a la cantidad (concentración) inicial de Persulfato fue analizada experimentalmente.

Se experimentó para determinar el efecto del número de capas de catalizador y de las condiciones de sinterizado (temperatura y tiempo) en la eficiencia de oxidación del contaminante.

También se propuso el sinterizado simultáneo de la segunda capa de SiO<sub>2</sub> y una capa de TiO<sub>2</sub> sobre los vidrios. Además, se analizó el efecto de la concentración inicial de los contaminantes y del pH inicial.

Para los experimentos en los reactores con circulación del agua por efecto termosifónico, se determinó el flujo de agua mediante un trazador químico colorido acuoso, el cual se inyectó en la parte baja del reactor. Dicho trazador se movió como un tapón (plug) en la línea de conducción y su desplazamiento (la distancia recorrida por unidad de tiempo) permitió calcular de manera aproximada el caudal medio en el reactor. Se recurrió a este método debido a que el medidor de flujo de intervalo bajo disponible (Signet 2551 Magmeter, +GF+) no fue capaz de detectar el bajo caudal obtenido en una prueba preliminar de calentamiento y circulación con agua.

a) Nivel laboratorio

Se trabajó con un reactor fotocatalítico con una película de TiO<sub>2</sub> sobre vidrio plano a nivel laboratorio para determinar lo siguiente:

Propiedades del catalizador y de los contaminantes.

Se determinaron las propiedades más importantes del catalizador y de los contaminantes desde el punto de vista de la fotocatalisis heterogénea: adsorción del contaminante sobre el catalizador, propiedades ópticas del catalizador en película (absorbancia, transmitancia, reflectancia), absorbancia espectral de los contaminantes y fotólisis de los contaminantes bajo irradiación UVA proveniente de lámparas.

Efecto de la concentración inicial, la irradiación y el estado del catalizador sobre las variables de respuesta.

Para ello, se realizaron experimentos para Azul de Metileno y Resorcinol. Se varió la concentración inicial en el intervalo de micro gramos por litro, el pH inicial, la presencia de Persulfato como aceptor de electrones, la irradiación (modificada al variar la posición de una lámpara UVP (modelo B100-SP,  $\lambda_{\max} = 365$  nm) con respecto al reactor tipo balsa.





Figura 29. Montaje experimental para las pruebas preliminares de degradación.

El montaje experimental usado en los experimentos preliminares de oxidación fotocatalítica (Figura 29) consiste en un reactor de acrílico de 1 cm de espesor, forma cilíndrica, 14 cm de diámetro interno, sobre el cual se colocó la lámpara y debajo del mismo una parrilla de agitación que impulsó una barra de agitación magnética a 120 rpm. En las cinco primeras pruebas efectuadas se enfrió el reactor mediante una corriente de aire a temperatura ambiente impulsada por un ventilador. Posteriormente, se agregó un baño de agua de enfriamiento con el fin de reducir las pérdidas por evaporación, las cuales en un principio fueron erróneamente consideradas despreciables.

- *Catalizador en película: Cristal Pilkington Activ® y vidrios planos recubiertos in situ.*

Se probaron tanto vidrios Pilkington Active® como vidrios sódico – cálcico recubiertos con  $\text{TiO}_2$ . Los vidrios Active® se consideraron inicialmente debido a que están disponibles comercialmente a costos razonables, el depósito de dióxido de titanio es muy homogéneo, su espesor de alrededor de 15 nm y la adherencia del mismo al sustrato, excelente. Por otra parte, se montó la técnica experimental de obtención de películas gruesas de  $\text{TiO}_2$  sobre sustratos planos (vidrios) previamente recubiertos con  $\text{SiO}_2$  debido a la bajísima masa de catalizador en los vidrios Active®, lo cual constituyó un factor con alta influencia en la ralentización del proceso fotocatalítico. El depósito de las capas de  $\text{TiO}_2$  y de  $\text{SiO}_2$  fue efectuado por un método sol – gel ligeramente modificado. El proceso sol - gel ha sido ampliamente usado debido a su versatilidad, a la capacidad de controlar el grosor, la porosidad y la composición de los catalizadores en las películas resultantes. Una descripción detallada de los fundamentos y del proceso sol – gel modificado empleado en este trabajo está contenida en la obra de Almanza *et al.* (2013). Se realizaron pruebas con concentración inicial fija e irradiancia constante, con concentración inicial fija e irradiancia variable y con concentración inicial variable e irradiancia constante.

b) Reactores escala piloto

- *Reactor con circulación por efecto termosifónico, catalizador sobre vidrios planos y hemisféricos*

Para estudiar el proceso fotocatalítico en un fotorreactor impulsado por efecto termosifónico, se construyó primero un reactor constituido de dos vidrios planos paralelos soportados por una estructura metálica que les dio rigidez, canalizó el agua a través del reactor hasta un tanque de almacenamiento y evitó que el agua saliera de entre los vidrios. Este sistema se diseñó como un reactor discontinuo.

Debido al comportamiento de este primer set de prototipos (rupturas, fugas y deformaciones), se construyó un reactor basado en vidrios termo-deformados, los cuales adquirieron forma hemisférica y estuvieron recubiertos de  $\text{TiO}_2$  aplicado sobre una capa de  $\text{SiO}_2$ . Con este prototipo se verificó la factibilidad de utilizar la circulación por efecto termosifón. Se operó como reactor discontinuo o batch.

- *Reactor con circulación por efecto termosifónico, catalizador sobre vidrios cilíndricos en su cara interna*

Un tercer prototipo de reactor fotocatalítico solar fue desarrollado ya no con base en colectores planos o planos deformados, sino en colectores tipo CPC con receptores cilíndricos, sin truncamiento y con  $\text{RC}_g = 1.25$ , tal como fueron descritos en la sección 4.3.1.4. En el interior de cada uno de los tubos de Pyrex que conformaron los receptores se inmovilizó  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  tal como fue descrito en la sección 4.3.2. Para ello, se utilizó un aparato diseñado para efectuar dicho recubrimiento por *dip-coating*, presentado en la Figura 30.



Figura 30. Dispositivo rotatorio construido para el recubrimiento de los tubos de vidrio.

Para la evaporación de disolventes se utilizó una pistola de calentamiento, la que se usó sin activar la resistencia y se colocó axialmente y dirigida hacia el centro del tubo a 30 cm de distancia aproximadamente. Sin el uso de esta medio, la evaporación fue extraordinariamente lenta (en 30 min no se tenía aun el secado en las primeras piezas recubiertas).

El reactor conformado por estos colectores CPC se operó como un reactor discontinuo o SBR, los cuales típicamente consisten en un reactor con cinco fases de operación espaciadas en el tiempo, efectuadas en el mismo espacio: llenado, reacción, sedimentación, vaciado, inactividad (Morales-Mejía, 2007).

#### **4.3.6 Publicación de resultados en revistas, congresos y libros.**

Los avances de la investigación del presente trabajo doctoral y de los trabajos de grado asociados se presentaron en revistas científicas internacionales, en un capítulo de libro y en diversas presentaciones en congresos nacionales e internacionales, tal como se presenta en la sección de Resultados.

#### **4.3.7 Formación de capital humano**

El autor participó en la co-dirección de cuatro tesis de licenciatura: la de Lucero Ángeles de la Cruz (Licenciatura en Física, Facultad de Ciencias, UNAM, 2012), la de Sandra Martínez Domínguez (Licenciatura en Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM, 2014), la de Sandra Pinto Pérez (de la licenciatura en Ingeniería Química, FES Cuautitlán, UNAM, 2014), y la de Sandra Isabel Silva, de la licenciatura en Química.

*“Entre los buenos resultados se tienen nuevas interrogantes y nuevos caminos por recorrer”*

*Julio César Morales Mejía*

## **5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **5.1 Reactores fotocatalíticos basados en colectores planos**

La primera propuesta de reactor fotocatalítico fue el tener dos cristales Activ ® de 3mm de espesor y 50 x 100 cm, en paralelo, con la cara inferior externa recubierta de color negro mate y con una separación entre ambos vidrios de 6 mm (Figura 23, superior).

La superficie expuesta de este reactor es de 0.429 m<sup>2</sup>. La resistencia mecánica de este modelo se probó con agua a temperatura ambiente en un tanque colocado a una altura de 50 cm y con un espejo de agua en su interior de 47 cm. A los pocos minutos presentó fugas en la unión de los tubos de cobre y el marco de aluminio, así como en las uniones cristal-marco y marco superior-marco inferior. Además, el cristal inferior se rompió a partir de su centro. Esto último se debió a la presión ejercida por el agua, pues en la parte inferior del colector plano la presión fue 87,509.300 Pa y en la parte superior, 82,604.300 Pa, con una distribución lineal a lo largo del reactor.

Tomando esto en consideración, desde un principio debió haberse diseñado el reactor con travesaños de manera que la fuerza ejercida no excediera a la de ruptura del vidrio (Figura 31).



Figura 31. Parte inferior del primer prototipo de reactor fotocatalítico tras ruptura en pruebas hidrostáticas.

Tras esta ruptura se modificó la construcción del reactor: se soldaron dos travesaños a lo ancho de la cara inferior del reactor, equidistantes 33 cm de las orillas. El material fue también ángulo de aluminio anodizado de  $\frac{3}{4}$  in y  $\frac{1}{8}$  in de espesor. Se empleó la misma base y el termotanque de 19 L a 47 cm de altura de espejo de agua. El pegamento usado fue Silicón transparente convencional. Con la colocación de los travesaños, la superficie del vidrio inferior se dividió en tres segmentos de  $0.143 \text{ m}^2$  cada uno.

Una prueba de este colector con agua a temperatura ambiente mostró que el cristal inferior ya no se rompió debido a la presión hidrostática, pero ahora el cristal superior lo hizo de la misma forma que el otro vidrio y además se tuvieron varias fugas en las uniones hechas con Silicón.

Ante esto, se decidió colocar unas estructuras de acero comercial en forma de tornillo de mano para aliviar la presión ejercida. Se diseñaron en acero comercial de 2 x 1 in con cuerda de  $\frac{3}{16}$  in en uno de los extremos cortos y se colocaron en diez puntos repartidos alrededor del marco superior. Su función fue el sostener el cristal superior al marco del reactor, con lo que el Silicón solo sellaría el sistema sin ser el que soporte la presión hidrostática. Este cambio resultó muy benéfico, pues el sistema no presentó fugas notables. Sin embargo, al poco tiempo de probarlo con agua, se fracturó nuevamente el cristal superior, coincidiendo algunas de las fracturas con los tornillos de las estructuras, lo cual podría indicar que el torque en su ajuste fue excesivo.

Para resolver esto, se disminuyó el torque de apriete y se colocaron gomas en la punta de los tornillos para tratar de igualar la tensión sobre la cara superior del borde del reactor fotocatalítico plano.

Este cambio funcionó adecuadamente y no se observaron fugas importantes de agua o rupturas de cristales. Sin embargo, el cristal superior se deformó por el centro, expandiéndose hacia arriba. Para evitar que esto se convirtiera en un riesgo al someter el reactor a la irradiación solar, se pegaron los deflectores de acrílico a ambos cristales, de manera que ayudaran a soportar la presión hidrostática.



Figura 32. Reactor fotocatalítico basado en un colector plano, roto tras prueba con agua.

Este colector se probó nuevamente con agua a temperatura ambiente, alimentado del mismo tanque (Figura 32). El vidrio superior se fracturó de nueva cuenta, a pesar de la presencia de los deflectores adheridos a ambos cristales. También se tuvieron algunas pequeñas fugas en la periferia del colector, en las uniones entre el marco superior y el inferior.

Ante este resultado, se decidió soldar dos travesaños de ángulo de aluminio anodizado en el marco superior del colector, de manera que el cristal superior estuviera apoyado en dichos travesaños. Para resolver las fugas, se decidió cambiar el silicón por pegamento rígido Plastiacero® de la marca Devcom, cuyas especificaciones establecen que puede usarse para sellado de tuberías con agua. En este colector, el área expuesta a la radiación fue de  $0.427 \text{ m}^2$ , la cual es 3.95% menor que la de los prototipos previos.

El colector así dispuesto se probó nuevamente bajo las mismas condiciones que en las otras pruebas y se observaron fugas en la periferia de los marcos. Ya no se presentó ruptura de los cristales.

Tras corregir esta situación, el reactor se colocó nuevamente sobre su base y al probarlo presentó un leve pandeo de los travesaños al llenar el tanque con agua a temperatura ambiente. Esta situación se consideró riesgosa para la operación con irradiación solar debido al incremento en los

esfuerzos en los vidrios al ser calentados, el cual podría resultar en una ruptura (Figura 33). A pesar de esto, un aspecto positivo es que se logró que ya no se rompieran los vidrios y que no se tuvieran fugas.



Figura 33. Reactor fotocatalítico. Colocado en su base a 19° de inclinación con travesaños en los marcos inferior y superior, escuadras para sujetar los marcos y mamparas para desviar el flujo

Ante este panorama, se replanteó la configuración del colector plano dentro de las siguientes dos opciones:

- Construir un reactor fotocatalítico nuevo, con dos cristales de 3 mm de espesor, más soportes en la cara superior (3) y orientado de manera que su lado mayor (1 m) quede paralelo al piso y los menores, inclinados con respecto a éste.
- Colocar un reactor como el de los prototipos previos y colocarlo de manera horizontal, de forma que la circulación de agua por efecto termosifón tendría que ser obtenida con otro dispositivo en serie: un colector plano de tubos de cobre.

Para la primera propuesta se construyó un reactor basado en un colector con ángulo de acero comercial de  $\frac{3}{4}$  in y  $\frac{1}{8}$  in de espesor, con tres travesaños en el marco superior y dos en el inferior. Se acopló a un cabezal de 2 in de PVC cédula 80 mediante tubos de cobre de  $\frac{3}{8}$  in flexible, espaciados cada 5 cm, en los costados más largos del colector. La distancia entre vidrios fue 6 mm. A diferencia de los prototipos previos, a éste no se le colocaron deflectores de acrílico en su interior. Este reactor se llamó RF 01 para diferenciarlo de aquel de la segunda propuesta. Este primer reactor tiene una superficie de cristal de  $0.444 \text{ m}^2$ , de la cual  $0.418 \text{ m}^2$  es la que estará expuesta a la radiación solar. Esto corresponde a que los travesaños generarán una reducción de

5.9% en el área de captación, la cual se justifica con la necesidad de brindar resistencia mecánica al colector (Figura 34).

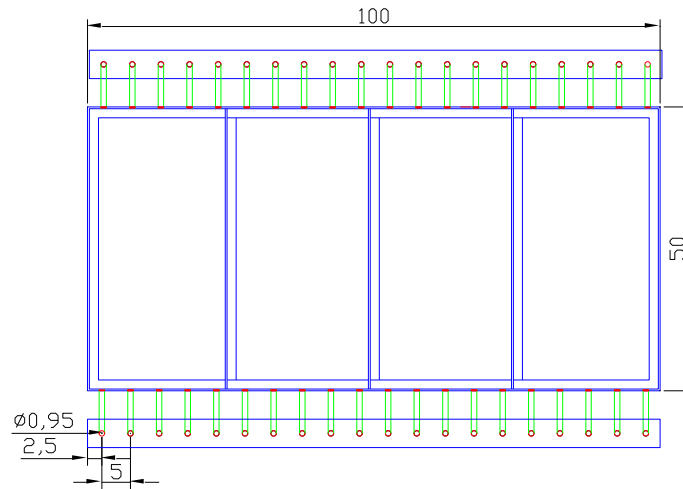


Figura 34. Diseño del reactor RF 01. Vista superior del colector.

Para desarrollar la segunda propuesta, se cambiaron los vidrios del colector usados hasta ahora por vidrios transparentes de 3 mm, eliminándose también los deflectores internos de acrílico. Al momento de aplicar este reactor será necesario usar un vidrio con  $\text{TiO}_2$ . Este colector es llamado RF 02.

Ambos colectores se probaron con agua a temperatura ambiente, presentando algunas fugas en las uniones de los marcos y en los tubos de 3/8 in, las cuales se corrigieron.

En el desarrollo de la primera propuesta, el colector RF 01 se ensambló de la misma manera que se había estado trabajando con los prototipos anteriores: Colocado sobre una base inclinada  $19^\circ$ , alimentado del tanque de 19 L colocado sobre el suelo y con su descarga al mismo tanque aislado. El tanque se colocó sobre el suelo con la meta de reducir la presión hidrostática sobre el reactor, y sin la requerir que en periodos de insolación nula se tomen acciones para evitar que se invierta el sentido de flujo de agua.

Para la segunda propuesta, se acondicionó un colector plano de tubos de cobre de  $2 \text{ m}^2$ , se acopló con el colector plano para fotocatalisis (denominado RF02) y el tanque aislado de 19 L en serie y de forma cíclica, tal como se muestra en la Figura 12, mediante manguera de 5/8 in. La conexión del agua proveniente de los colectores se efectuará a la parte superior del tanque. El colector RF 02 se colocó ahora horizontal a 1.46 m, la altura de la descarga del colector de cobre fue 1.37 m y el tanque de 19 L se colocó a una altura de 1.09 m, de manera que el tirante de agua sobre el colector RF 02 fue bajo (siempre inferior a 47 cm). Para poder usar el colector de tubos de cobre, se acondicionó un banco de focos distribuidos en forma circular ya existente, al sustituir el



cableado, conectarlo a un panel de control, reducir la altura de sus soportes y colocar 18 focos de 100 W en sus bases respectivas a 45 cm de distancia a la cubierta del colector de cobre.

En ambos casos, se colocaron válvulas de esfera de plástico de 1/8 in o válvulas de cierre de manguera en la parte superior de los cabezales, de manera que el aire y/o el vapor acumulados en su interior al llenar y operar los colectores pueda ser liberado fácilmente.

#### *Pruebas hidráulicas del colector RF 01*

Este reactor se probó con 25 focos de 100 W en un banco de focos colocado a 10 cm de distancia del cristal superior del colector. El tiempo de trabajo fue de 30 min y durante éste se logró el calentamiento de 9.5 L de agua (la mitad del volumen del tanque) de 24 a 54° C, además de que se observó una estratificación térmica en el tanque (Figura 35).

En una segunda prueba, con los mismos veinticinco focos de 100 W y el mismo arreglo, el agua estaba inicialmente a 22° C y se calentó progresivamente, de manera que en la parte superior del tanque se midieron las siguientes temperaturas:

**Tabla 13. Calentamiento en el tanque del reactor RF 01**

Tiempo (minutos)	Temperatura (° C)	Tiempo (minutos)	Temperatura (° C)
0	22	60	52
20	40	65	55
33	50	88	58

Es importante establecer que durante todo el experimento el agua en la parte inferior del tanque se mantuvo a 22° C y que a partir del minuto 33 se apreció la creciente formación de burbujas en el colector y en las mangueras de conducción.



Figura 35. Prueba del colector RF 01 con banco de focos y con tanque a nivel del piso

A partir del minuto 65 se observaron fugas en la parte superior del colector, posiblemente debidas a la presencia de dichas burbujas en el cabezal de salida, las cuales no fueron inicialmente

removidas mediante las válvulas dispuestas para ello con la intención de probar la resistencia del colector en un caso de sobrecalentamiento:

Ante estos resultados, para este tipo de reactores fotocatalíticos (Planos de doble cubierta) se recomienda:

- Agregar jarros de aire u otros dispositivos en los cabezales de manera que se alivie continuamente la presión al evacuar el aire o vapor generados en el colector.
- Incrementar ligeramente la altura del tanque. El sobrecalentamiento pudo darse debido a que el peso del agua en el fondo del colector igualó al correspondiente en el tanque, de manera que la circulación fue prácticamente nula al llegar a los 50° C (al calentar el agua del tanque, su densidad disminuye y el peso lo hace también, de manera que se puede llegar a un equilibrio entre la presión del tanque y la del colector, deteniéndose la circulación). Si se incrementa la altura del tanque, la presión (y el peso en el fondo del sistema) se incrementarán y se permitirá una mayor circulación del agua del tanque en el colector. Debe tenerse cuidado en la altura del tanque de almacenamiento ya que, de ser muy grande, ocasionará rupturas y fugas en el reactor.
- Eliminar el aislante térmico del tanque, pues esto favorecerá el que se enfríe más rápidamente el agua que contiene, su densidad aumente y pueda mantenerse por más tiempo la circulación del agua entre el tanque y el colector por efecto termosifón.
- Si la eliminación del aislante del tanque fuera insuficiente, podría además recurrirse a enfriar su contenido, ayudando a mantener la circulación por efecto termosifónico.

#### *Pruebas hidráulicas del colector RF 02*

Se realizaron las conexiones descritas para este colector y se encendieron los dieciocho focos (Potencia total = 1,800 W) durante tres horas. En ese tiempo, en el tanque se presentó un incremento en la temperatura del agua de 26 a 30°C sólo en 2 o 3 cm del agua en la parte superior del tanque, lo cual corresponde a un bajo aprovechamiento de la energía suministrada. Esto pudo deberse a la escasa diferencia de altura entre el tanque y los colectores, a la longitud de manguera y accesorios utilizados, a su bajo diámetro (0.5 in) y/o a la separación entre el banco de focos y el colector de cobre.

A partir de esta prueba se establece también que el colector plano para fotocátalisis deberá colocarse entre el termotanque y el colector para calentamiento, de manera que el agua caliente no encuentre un elemento horizontal antes de ingresar al tanque.



Figura 36. Prueba en el reactor RF02

### *Reactor fotocatalítico RF03*

Con base en los experimentos en los reactores RF01 y RF02 se diseñó y se construyó otro reactor, denominado RF03. El diseño se basó en los logros de las versiones previas y consistió en dos estructuras principales: la primera es un marco de perfil cuadrado de acero inoxidable tipo 304 de 1.25 in de 0.94 x 0.5 m, con una ceja a lo largo del interior de las cuatro caras, tres travesaños y perforaciones circulares a lo largo de las dos caras internas de mayor longitud, con diámetro de  $\frac{1}{4}$  in y espaciadas cada pulgada. A este marco se le agregaron cuatro conectores roscados de 1 in del mismo material. La segunda estructura es un marco de solera de 1.5 in de acero inoxidable tipo 304 con tres travesaños también (Figura 37).

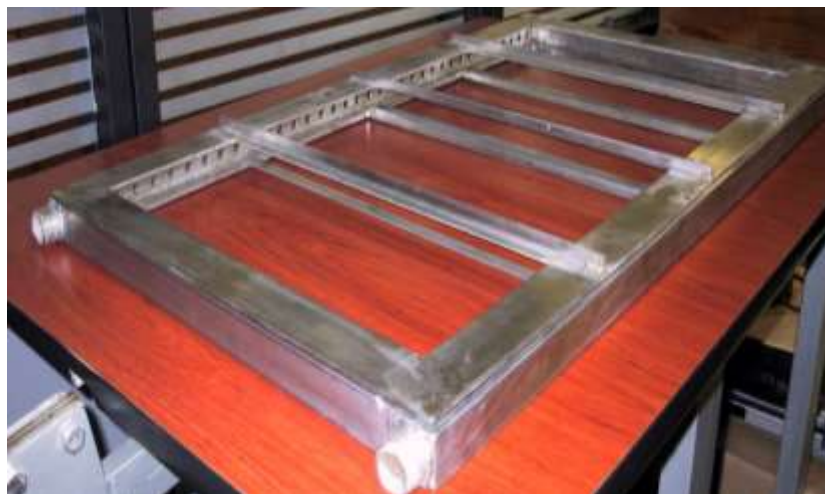


Figura 37. Estructuras base del colector plano RF03 con conectores y configuración interna.

A estas estructuras se les adjuntó un vidrio común de 3 mm de espesor, el cual fue fijado con juntas de neopreno y silicón transparente. El vidrio colocado en la estructura inferior se pintó de color negro mate por el exterior con el fin de calentar el agua en el interior del colector. Se unieron ambas estructuras con soleras del mismo acero de 1 x 5/16 in en forma de U y con un tornillo de ajuste (detalle superior de la Figura 38).

El uso de colectores planos de vidrio para fotocátalisis es una propuesta interesante debido a que esto permitiría aprovechar la radiación UV global incidente en el mismo, con un costo fijo moderado y una construcción simple. Sin embargo, hasta ahora esta meta ha ofrecido retos en su diseño y construcción, en particular porque es muy susceptible a presentar fugas en las uniones vidrio-marco y marco superior-marco inferior y rupturas en los vidrios planos (aunque la presión de operación es muy baja, el área de los mismos vidrios es lo suficientemente grande como para recibir una fuerza considerable y mayor que el esfuerzo de ruptura). Las pruebas preliminares de calentamiento arrojan resultados alentadores, sobre todo considerando que no se requerirá de una fuente de energía adicional para la fotocátalisis de disruptores endócrinos-

Al probar este último reactor (RF03), se presentaron nuevamente fugas. Tras varias reparaciones e incorporación de aro-sellos entre la cubierta superior y la inferior, éstas surgían en nuevos puntos (Figura 38), de suerte tal que se decidió suspender el uso de esta serie de reactores y proceder a probar otras opciones de reactores fotocatalíticos pasivos.



Figura 38. Pruebas hidrostáticas en el reactor RF03 en la Planta Solar.

Si bien, Blanco (2003), Blanco, Malato y Maldonado (2007), Herrmann (2005), Goslich *et al.* (1997), entre otros, comentan que los reactores planos y de doble cubierta (Double Skin Sheet Reactor, DSSR) son eficientes en la oxidación fotocatalítica de contaminantes, el aspecto

constructivo es un reto importante debido a la geometría no tubular del reactor, lo cual imposibilita el uso de conectores y de sistemas de sello hidráulico convencionales en el reactor (colector). Esto si lo considera Blanco (2003) en la defensa de los reactores basados en un colector CPC.

En las pruebas hidrostáticas efectuadas en el presente trabajo se propusieron varios reactores DSSR, los cuales no pudieron ser puestos en marcha debido a problemas en la parte constructiva: fugas en las uniones en el colector plano del reactor y rupturas de vidrios en el mismo. La base de este planteamiento inicial fue el incorporar vidrios planos de 3 mm comercialmente disponibles (Activ, de Pilkington) que contienen una película de  $\text{TiO}_2$  anatasa fuertemente unida al vidrio mediante Deposición de vapor químico (CVD por sus siglas en inglés), de 15 nm de espesor. Con esta película en la cara interna de los dos vidrios del reactor se proponía el tratar agua contaminada para remover los disruptores endócrinos y evitar el proceso de filtración del catalizador suspendido que en los trabajos de Goslich *et al.* (1997) han sido reportados. Sin embargo, los problemas constructivos imposibilitaron esto. Además, análisis posteriores de los vidrios Activ indicaron una baja transmitancia en la región del ultravioleta del espectro electromagnético, lo cual reduce de manera muy importante la radiación capaz de aprovecharse por el catalizador en el interior del tubo (ver Sección 5.5).

Estos resultados llevan a concluir que el uso de vidrios Activ de Pilkington en fotocatalisis solar heterogénea aplicada a desintoxicación de agua presenta grandes retos que limitan dicha aplicación: resistencia mecánica limitada, espesor de película de  $\text{TiO}_2$  muy bajo, presencia importante de especies químicas en el vidrio tales que absorben la fracción UVA de la irradiancia y permiten que llegue muy poca al catalizador (ver Sección 5.5). Así, si bien se ha propuesto que los vidrios Activ sean usados como una referencia en la oxidación fotocatalítica de moléculas orgánicas en agua mediante películas de  $\text{TiO}_2$  (Mills *et al.*, 2003), la experiencia obtenida en el presente trabajo indica que eso es posible solamente, para reactores planos, cuando el agua esté con presión manométrica nula, para gases o para películas adsorbidas y secas.

Una alternativa está en el uso de soportes plásticos para el catalizador, el cual deberá inmovilizarse mediante técnicas a baja temperatura que además garanticen la presencia de las fases cristalinas deseadas.

## **5.2 Reactores tipo balsa**

Se usaron para caracterizar las diversas películas de  $\text{TiO}_2$  elaboradas, tanto a nivel laboratorio como piloto. Su eficiencia fue variable. Si bien por su naturaleza no presentan fugas debido a que son sistemas totalmente discontinuos sin circulación de agua, se tiene el riesgo de

transferir a la atmósfera subproductos de oxidación de bajo peso molecular y alta volatilidad, los cuales pueden ser de preocupación medioambiental. Esto es particularmente de importancia cuando en este tipo de reactores se adiciona aire para aportar aceptores de electrones a la suspensión, como lo presenta Blanco (2003).

En estos reactores la tasa de evaporación fue importante. Dependiendo de la irradiancia recibida, se observaron tasas de evaporación de hasta 1 mL por minuto, lo cual reduce el efluente líquido obtenido tras el tratamiento pero ayuda a tener una mayor velocidad de oxidación fotocatalítica debido a que, al ir concentrando al contaminante en el transcurso de la reacción, el término correspondiente en la expresión de Langmuir – Hinshelwood (Ecuaciones 26 y 28) se va incrementando también y la tasa de oxidación fotocatalítica crece.

En el presente trabajo, en estos reactores se tuvo nula agitación mecánica del agua, lo cual resultó siempre en limitaciones en la transferencia de masa entre el seno del líquido y el catalizador. Esto se desarrolló así debido a que en los reactores basados en la circulación por efecto termosifónico se esperaban condiciones de muy baja velocidad en el interior de los reactores.

### **5.3 Reactor fotocatalítico basado en colectores hemisféricos**

Para resolver los problemas de las rupturas de los vidrios y del sellado del reactor fotocatalítico, se procedió a deformar térmicamente vidrios planos de 2 y de 3 mm de espesor durante el proceso de sinterizado. El resultado fue un reactor en el que no se tuvieron fugas y en el que el espesor del catalizador fue de alrededor de 1  $\mu\text{m}$  por cada capa aplicada.

En las pruebas con este tipo de reactores la determinación de la circulación del agua por efecto termosifónico se determinó de manera indirecta mediante el análisis de las temperaturas en el tanque, indicadoras del calentamiento del agua y de su circulación desde los colectores.

Para el caso en el que solo se usó un receptor circular para el reactor y un colector plano de cobre como medio motriz, se tuvo circulación incipiente por efecto termosifónico entre el tanque de almacenamiento y el colector hemisférico (Figura 39).

Posteriormente, se adicionaron progresivamente otros dos colectores hemisféricos con los que se usaron varias capas de  $\text{TiO}_2$  (Figura 40). Durante varias pruebas de oxidación fotocatalítica de Azul de Metileno y de Resorcinol se determinaron las temperaturas en la descarga del colector de cobre hacia el tanque, las cuales son mostradas en la Figura 41.

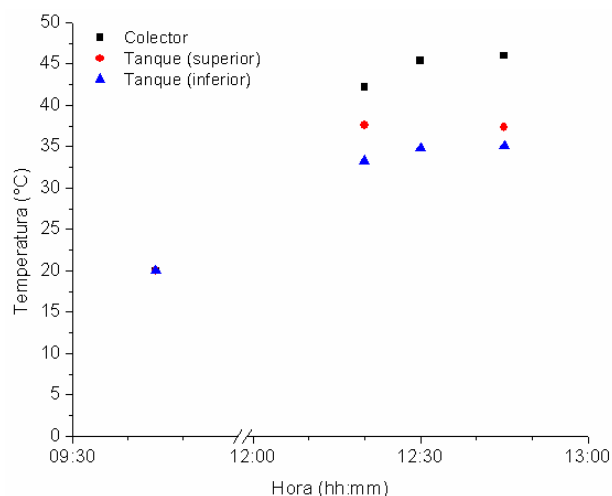


Figura 39. Temperatura como un indicador indirecto de circulación del agua entre el tanque y el colector del reactor por efecto termosifónico. Un solo colector hemisférico y colector de cobre (Planta Solar, Ciudad Universitaria, UNAM, Ciudad de México, 04/03/2011).

Los resultados presentados en las Figuras 39 y 40 indican, de manera indirecta, la circulación del agua por efecto termosifónico. De acuerdo con lo establecido por Herrmann (2005) y por Herrmann (2010), la temperatura de los reactores fotocatalíticos no es un factor de consideración mientras se encuentre entre 20 y 80° C. En el prototipo aquí presentado, se logra tener el agua en este rango de temperaturas recomendado.

Al considerar la irradiancia global horizontal disponible en cada caso (Figuras 39 y 41), se aprecia claramente la proporcionalidad entre la temperatura alcanzada y el recurso solar en ese momento, de suerte que también al disminuir la irradiancia, la temperatura desciende en el tanque.



Figura 40. Reactor fotocatalítico con colectores hemisféricos en serie (Planta Solar, Ciudad Universitaria, UNAM, Ciudad de México).



Para el uso de este reactor se elaboraron varias películas sobre vidrios planos y luego se deformaron térmicamente en la mufla a las condiciones de sinterizado de las capas de  $\text{TiO}_2$ . En este proceso, se usó un aro de acero inoxidable de 8 in de diámetro exterior y 6 in de diámetro interno, la cual se colocaba debajo del vidrio. El peso de cada vidrio sódico – cálcico y su ablandamiento al sinterizar produjeron el termo-deformado; sin embargo, en cerca del 30% de las muestras con películas se produjo el rompimiento de los vidrios dentro de la mufla. Del remanente, cerca de la mitad de los vidrios, ya de forma hemisférica y con  $\text{TiO}_2$ , se rompió en el ensamblado de los colectores. Esto indica que deben hacerse mejoras importantes en el proceso de termo-deformado y, sobre todo, en el ensamblaje de los colectores.

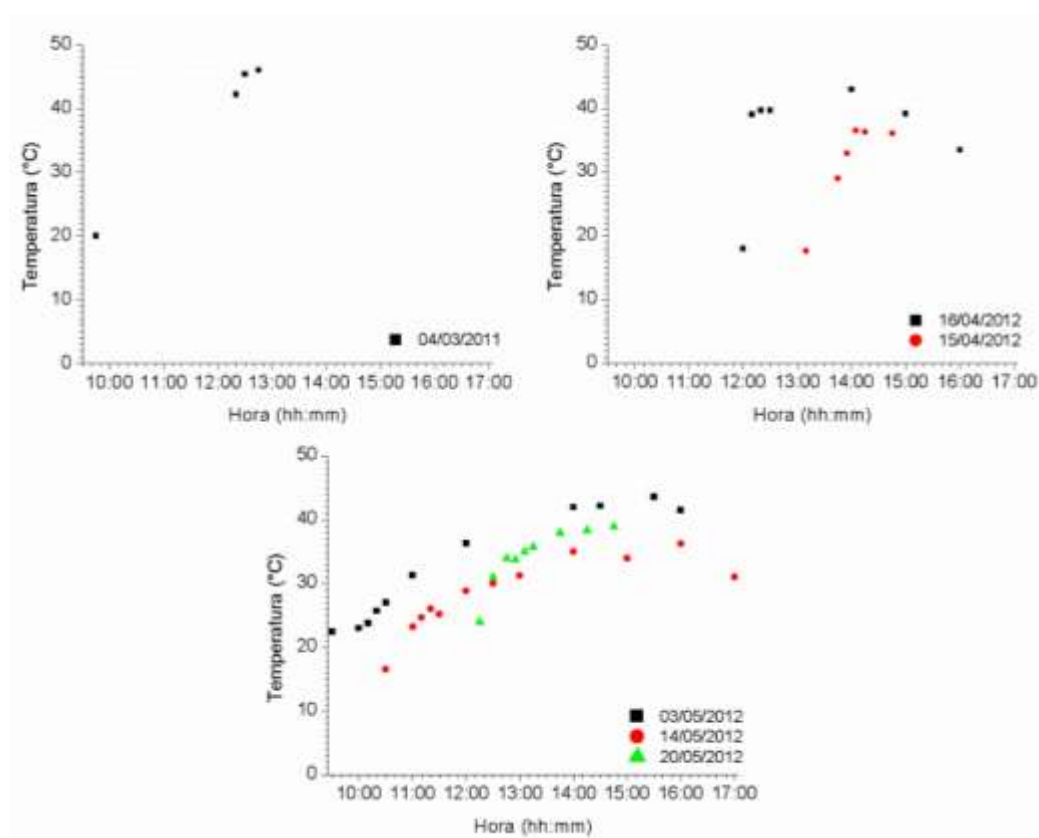


Figura 41. Temperatura del agua en la salida del colector de cobre en reactores fotocatalíticos con uno (izq), dos (der) y tres (abajo) colectores hemisféricos en serie expuestos a la irradiancia solar (Planta Solar, Ciudad Universitaria, UNAM, Ciudad de México).

#### 5.4 Reactor fotocatalítico solar energéticamente autónomo basado en colectores de parábola compuesta (CPC) de baja concentración

Ante las variadas áreas de oportunidad de los reactores fotocatalíticos previamente expuestos, se decidió el uso de reactores basados en colectores de parábola compuesta (CPC) con



una baja relación de concentración geométrica ( $RC_g = 1.25$ ) y con receptores cilíndricos de Pyrex como los sitios de reacción fotoquímica. El cálculo de las coordenadas para elaborar los perfiles fue efectuado con base en las ecuaciones 88 a 91, basadas en los trabajos de Baum y Gordón (1984) y de Winston (2005). Para la construcción de los colectores se analizó la reflectancia de diversos materiales reflejantes de aluminio, algunos diseñados para aplicaciones de alta exigencia, como las solares (3M – 1 y 3M – 2) y otros para usos generales en el sector automotriz (Chroma, de Guardian Stripez), en el espectrofotómetro UV – 1601. Se analizó el material de Chroma debido a su amplia disponibilidad nacional y a su bajo costo en comparación con los materiales de 3M.

Entre los reflejantes de la marca 3M y el de Chroma (Cinta autoadherible automotiva) hay diferencias importantes: en el rango de la luz visible los reflejantes de 3M poseen reflectancia mayor que la de Chroma en 10% o más; para el rango de la energía UVA el reflejante automotriz posee mayor reflectancia a partir de 320 nm mientras que los materiales de 3M lo hacen por debajo de los 320 nm (Figura 42).

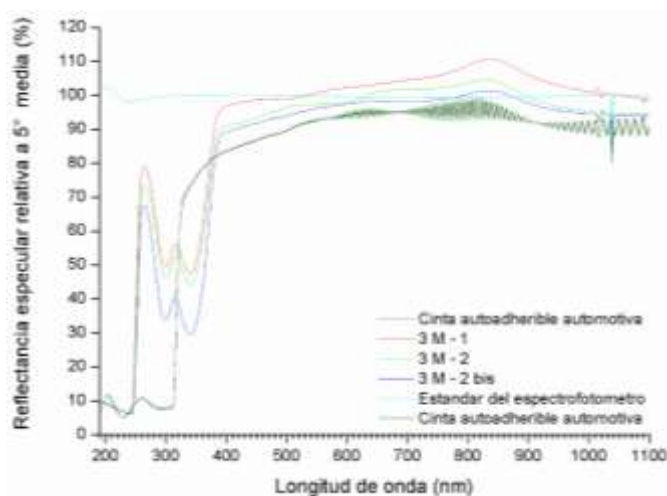


Figura 42. Análisis de reflectancia espectral relativa de varias opciones de reflejantes

Como la parte activa en la fotocatalisis heterogénea es la región de 300 a 400 nm y cada reflejante refleja mejor en una porción de este rango, en la selección del reflejante se tomó en cuenta el desempeño de cada uno en reacciones de fotólisis solar y en simulador de Azul de Metileno acuoso. Cada una de estas reacciones se efectuó en el interior de uno de los tubos de Pyrex para el colector (13 mm diámetro exterior, 10 mm diámetro interior, 30 cm de longitud) con el uso del reflejante conformado en el perfil del CPC con  $RC_g = 1.25$ .

Los resultados de estas cinco pruebas (Figura 43) presentan un comportamiento muy similar de los reflejantes a pesar de las diferencias en las reflectancias espectrales. Ante esto, se elige el

reflejante 3 M – 1 debido a las mejores eficiencias de decoloración por fotólisis del Azul de Metileno en las pruebas solares.

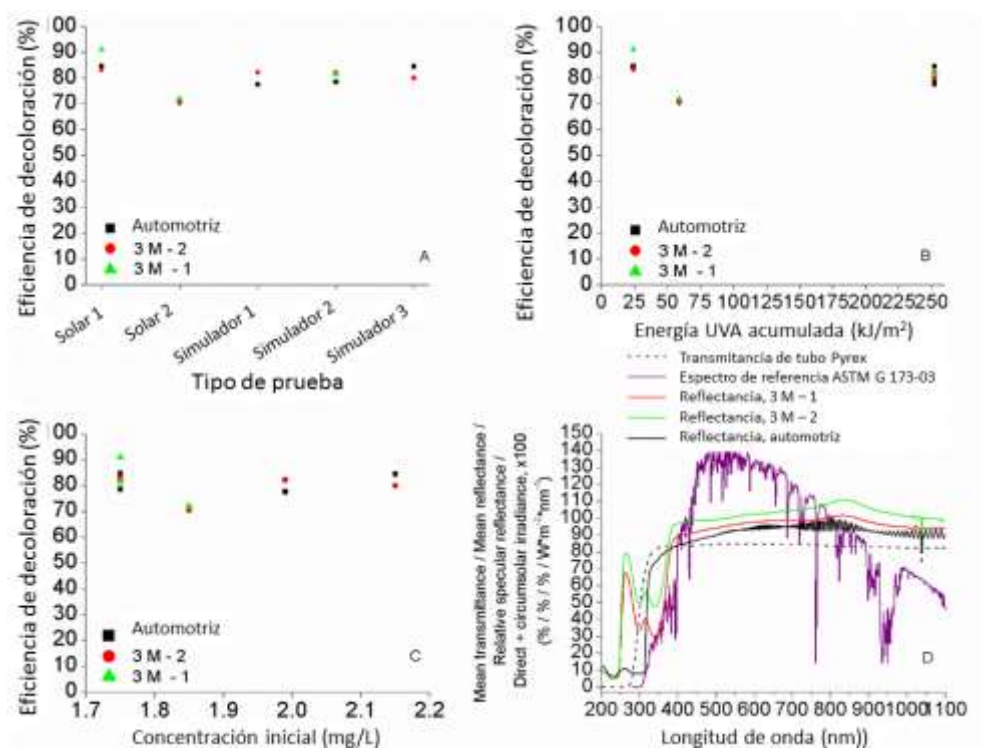


Figura 43. Comparación de los 3 reflejantes analizados en la fotólisis de Azul de Metileno acuoso. A: Contraste entre pruebas con irradiancia solar y uso del simulador. B: Efecto de la dosis de energía UVA. C: Efecto de la concentración inicial del colorante. D: Contraste de las reflectancias espectrales, la transmitancia de los tubos de Pyrex y el espectro de referencia solar de ASTM para una masa de aire de 1.5 a 37°.

Ya con el reactor ensamblado con veinte tubos e inclinados 19.4° con respecto a la horizontal y orientados hacia el sur, se realizaron mediciones de la temperatura durante ciclos de calentamiento en pruebas fotoquímicas bajo la irradiancia solar con diferentes temperaturas iniciales del agua y con inicio a diferentes horas del día (volumen inicial de 2 L). Se analizaron 2 posibles escenarios: el primero con la línea de conducción del tanque hacia el haz de tubos habilitada y el segundo con dicha línea cerrada. En el primer caso es posible que el agua circule del tanque hasta la parte inferior del haz de tubos y de ahí nuevamente al tanque; en el segundo, solo puede darse circulación por cada uno de los tubos de Pyrex, del tanque a la parte baja de los tubos por la mitad inferior del mismo tubo y de cada tubo al tanque por la mitad superior del tubo, de manera análoga al proceso en colectores de tubos de vidrio evacuados para calentadores de agua solares.

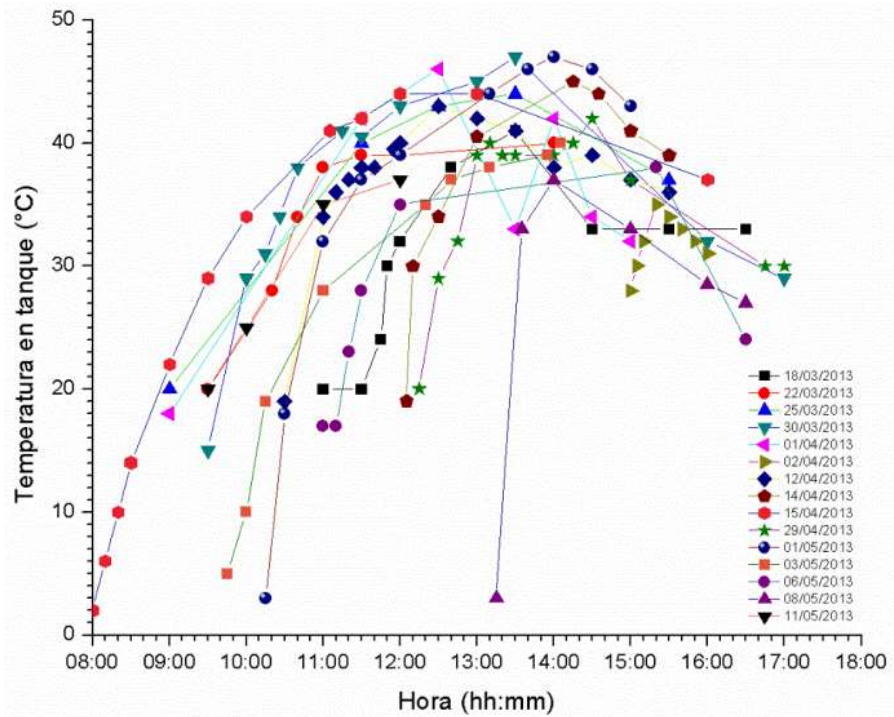


Figura 44. Temperatura en el tanque del reactor con colectores de parábola compuesta con la línea de conducción abierta (habilitada)

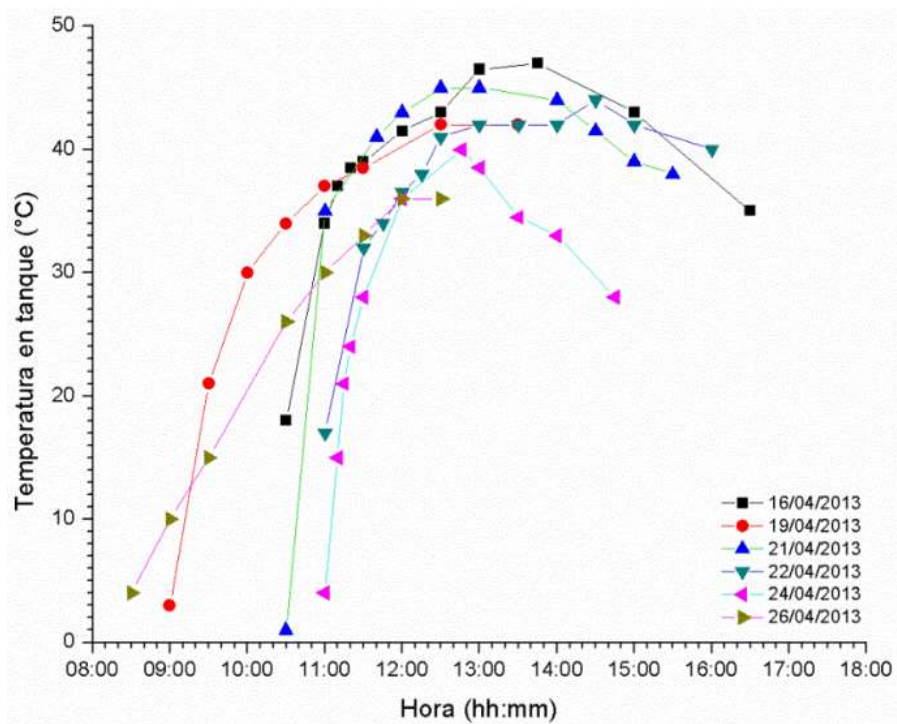


Figura 45. Temperatura en el tanque del reactor con colectores de parábola compuesta con la línea de conducción cerrada (inhabilitada)

Desde el punto de vista del calentamiento del agua (y de forma indirecta, de la circulación del agua por efecto termosifónico), no se observan diferencias importantes entre los sistemas con la línea de conducción de agua abierta o cerrada. En ambos casos se considera que la circulación del agua se da por el efecto termosifónico y el calentamiento del agua en el tanque es debido a ella y no al efecto térmico solar sobre el tanque de forma directa; con base en un balance de energía sobre el agua y el sistema fotocatalítico para calentar 1.5 L de agua desde 1°C hasta 44°C como caso límite de mayor consumo de energía (prueba de 15/04/2013) y desde 20°C hasta 43°C como caso representativo del mínimo requerimiento de energía (25/03/2013), se tiene:

1. Calor ganado por el agua contenida en el tanque:

$$q = mc_p\Delta T = (1.5 \text{ kg})(4.1813 \text{ kJ}/(\text{kg}^\circ\text{C}))(44 - 01)^\circ\text{C} = 269.6938 \text{ kJ} \quad (96)$$

$$q = mc_p\Delta T = (1.5 \text{ kg})(4.1813 \text{ kJ}/(\text{kg}^\circ\text{C}))(43 - 20)^\circ\text{C} = 144.2548 \text{ kJ} \quad (97)$$

2. Máxima energía recibida directamente sobre el tanque de almacenamiento (considerando absorptancia de 100% y emitancia de 0% en el tanque, con área expuesta de 50% del área lateral del tanque,  $3.125 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ ) y sobre el conjunto de concentradores CPC del reactor (respectivamente):

$$Q = A \int_{t_0}^t G_g dt \quad \text{Eq.} \quad (98)$$

La solución a la ecuación 98 para los días 25 de marzo y 15 de abril de 2013 se realizó con los datos de la irradiancia global y difusa horizontales medidos experimentalmente en la Estación Radiométrica de la Planta Solar (UNAM, CU) mediante el software Origin Pro 8.0, transformados a insolaciones sobre un plano inclinado  $19.4^\circ$  mediante las ecuaciones 19, 20, 115 y 116; los resultados son presentados en la Figura 46 en conjunto con los balances de las ecuaciones 96 y 97.

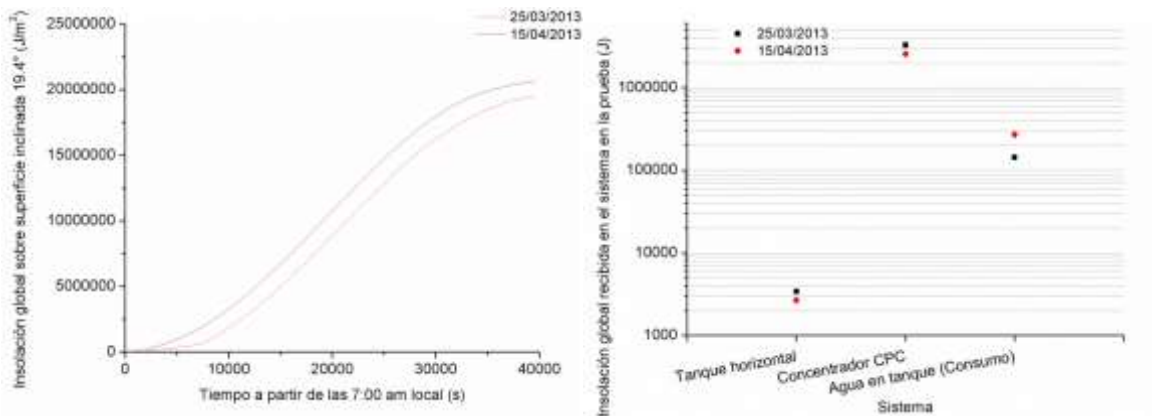


Figura 46. Insolación global sobre una superficie inclinada (izq.) e insolación incidente en el tanque, en los concentradores CPC en conjunto con el consumo energético por calentamiento del agua en el tanque (der.).

En la Figura 46 se aprecia claramente que la energía captada por el tanque expuesto al sol no es suficiente para provocar el calentamiento observado experimentalmente en el agua en el tanque de los reactores, mientras que los concentradores CPC reciben un aporte energético mayor que el usado por el agua al ser calentada, reforzando la conclusión de que el agua en el tanque se calienta como consecuencia de la circulación por efecto termosifónico en el reactor fotocatalítico basado en los CPC.

### 5.5 Catalizador: Selección del catalizador, selección del precursor y condiciones de sinterizado, elaboración de películas de $\text{TiO}_2$ , caracterización de catalizador y películas.

A partir de la revisión presentada en los antecedentes teóricos, se seleccionó al dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) como el catalizador de trabajo. Además de las pruebas en la oxidación fotocatalítica de moléculas orgánicas en medio acuoso, se estudiaron algunas propiedades básicas de este material a través de las técnicas cuyos resultados son explicados a continuación:

#### 5.5.1 Espectrofotometría UV – Visible de películas de $\text{SiO}_2$ y $\text{TiO}_2$ .

En un primer análisis se determinaron las absorbancias espectrales de vidrios sódico – cálcicos planos de 3 mm de espesor sin recubrir, recubiertos con dos capas de  $\text{SiO}_2$  (formulación inicial basada directamente en el trabajo de Novotna (2010) y recubiertos con dos capas de  $\text{TiO}_2$  sinterizadas a diferentes temperaturas. Los valores medios de las tres repeticiones efectuadas para cada caso se presentan en la Figura 47:

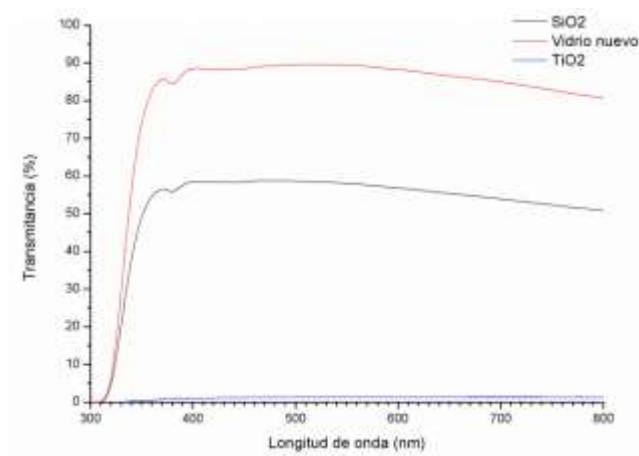


Figura 47. Transmitancia espectral de vidrios sódico-cálcicos de 3 mm de espesor con varias películas sobre ellos mediante depósitos por sol - gel con la formulación inicial de  $\text{SiO}_2$ . Dos capas.

Posteriormente se planteó el reducir la cantidad de  $\text{SiO}_2$  en las películas sobre los vidrios para incrementar la transmitancia de la fracción UVA de la radiación incidente sobre ellos, de forma

que se redujo gradualmente la concentración de TEOS en el precursor hasta tener una relación molar 1 : 0.5 : 50 (TEOS : HCl : Etanol). Al aplicar solamente una capa de este precursor a los vidrios sódico – cálcicos y remover el exceso de SiO<sub>2</sub> de la película sinterizada (de forma mecánica) se logró una mayor transmisión de radiación UVA a través de las películas, tal como se presenta en la Figura 48:

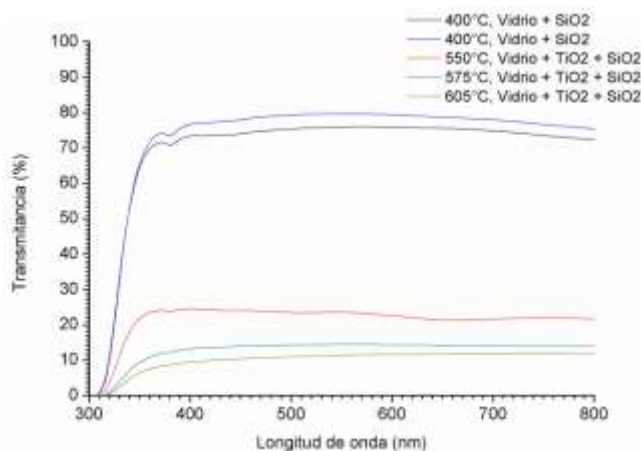


Figura 48. Transmitancia espectral de vidrios sódico-cálcicos de 3 mm de espesor con varias películas sobre ellos mediante depósitos por sol - gel con la formulación final de SiO<sub>2</sub>.

Para las películas de TiO<sub>2</sub> aplicadas sobre las de SiO<sub>2</sub>, en todos los casos la transmitancia en el rango UV – visible de los vidrios recubiertos decrece como consecuencia de la presencia del TiO<sub>2</sub>. (Figuras. 47 y 48).

Con base en estas transmitancias, para las películas realizadas sobre los tubos de Pyrex se utilizó la formulación final del precursor de SiO<sub>2</sub> con una sola capa y sobre ésta se aplicaron las capas de TiO<sub>2</sub>.

Mediante los datos de transmitancias espectrales del vidrio con SiO<sub>2</sub> y con las películas de TiO<sub>2</sub> se determinó la transmitancia espectral de los films de TiO<sub>2</sub> para así poder emplear la expresión de Tauc (Ecuación 99) en la determinación de las energías de banda prohibida de las películas efectuadas. Los resultados se presentan en la Figura 49 e indican que la mínima energía de banda prohibida se logró al sinterizar a 605°C y el valor determinado por este método gráfico es poco mayor que el reportado en diversas referencias (Herrmann, 2005; Blanco, 2003; Jiang *et al.*, 2009) que es 3.2 eV.

$$\alpha = A \frac{(h\nu - E_G)^n}{h\nu} \quad (99)$$

Donde  $h\nu$  es la energía de un fotón,  $A$  es una constante que depende del índice de refracción,  $n$  es una constante que vale 0.5 para el caso del  $\text{TiO}_2$ ,  $E_G$  es la energía de banda prohibida y  $\alpha$  es el coeficiente de absorción de la película que se determina a partir de las mediciones de absorbancia óptica, considerando el espesor de la película de Titania como el teóricamente determinado con base en la cantidad y composición del precursor aplicado. A partir de esta expresión se elaboró la gráfica de  $(\alpha h\nu)^{1/n}$  como función de  $h\nu$  y de la parte lineal más energética se extrapoló una línea recta hasta la ordenada igual a cero y el cruce en las abscisas es la estimación de la energía de banda prohibida basada en este método.

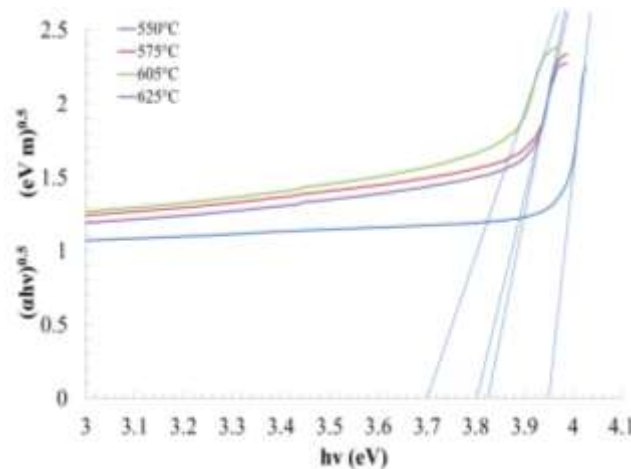


Figura 49. Gráfico de Tauc para determinar las energías de banda prohibida ( $E_{\text{gap}}$ ) de semiconductores.

En parte estas diferencias tan grandes entre los valores obtenidos con el método de Tauc para  $E_{\text{gap}}$  (o  $E_G$ ) y 3.2 eV (valor típico para Degussa P25) es debida a que el método gráfico de Tauc se concibió para semiconductores amorfos (Rotaru *et al.*, 1999; Tauc *et al.*, 1966; Cody *et al.*, 1981; O' Leary y Lim, 1997), aunque ha sido usado varias veces en el caso de partículas de  $\text{TiO}_2$  cristalinas (Chen *et al.*, 2002; Scarisoreanu *et al.*, 2013).



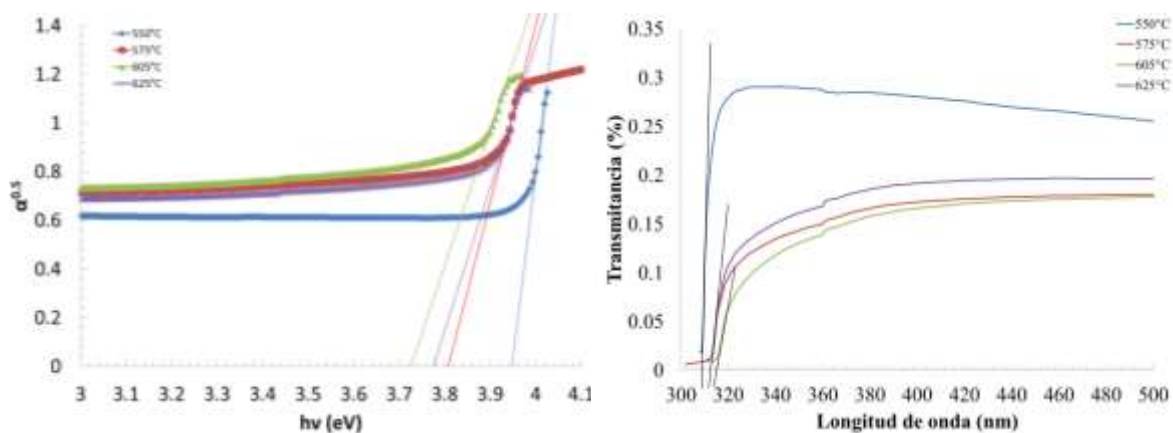


Figura 50. Determinación de energía de banda prohibida mediante coeficiente de absorción de la película de  $\text{TiO}_2$  y de la transmitancia de la película de  $\text{TiO}_2$ .

Por otra parte, otra forma de determinar la energía de banda prohibida de una película de partículas cristalinas es al graficar directamente el coeficiente de absorción elevado a la potencia 0.5 de la película como función de la longitud de onda y extrapolar a absorbancia cero la curva de la región más energética del espectro electromagnético (Welte *et al.*, 2008). Al aplicar este procedimiento a las películas de  $\text{TiO}_2$  realizadas en el presente trabajo se obtienen los valores de  $E_{\text{gap}}$  presentados en la Figura 50. En este caso, bajo ambos métodos se obtuvieron valores similares en las energías  $E_{\text{gap}}$  de las películas de  $\text{TiO}_2$  a diferentes temperatura de sinterizado con respecto a los presentados con el método de Tauc.

El efecto de la temperatura de sinterizado sobre  $E_{\text{gap}}$  fue de tipo parabólico, con un mínimo a  $605^\circ$  y valores de  $E_{\text{gap}}$  crecientes ante decrementos e incrementos de la temperatura a partir de este valor. Este comportamiento es el mismo al aplicar ambos métodos de determinación de  $E_{\text{gap}}$  óptica.

### 5.5.2 Espectroscopia RAMAN (RAMAN)

La Figura 51 presenta el resumen de los espectros de absorción RAMAN de las películas de  $\text{SiO}_2$  y de  $\text{TiO}_2$  sobre vidrios sódico – cálcicos planos obtenidos como el promedio de más de 6 puntos de la superficie de cada película. En ella se aprecian los picos característicos (Orendorz *et al.*, 2007) de la fase Anatasa como los predominantes, en tanto que los picos de rutilo son incipientes y ni al aplicar la primera derivada se aprecian de forma notoria (Figura 52). Esta técnica analítica permite identificar que se tiene una estructura cristalina determinada pero no suele ser usada en la cuantificación de cada fase, por lo que se usa aquí de forma cualitativa en este sentido. Es importante decir que hay quienes usan RAMAN para determinar las fracciones de rutilo y anatasa (Welte *et al.*, 2008; Mayabadi *et al.*, 2014), pero lo cual se necesita tener patrones de  $\text{TiO}_2$  puros en cada una de estas fases cristalinas, analizarles y hacer simulaciones con los picos



característicos de cada una hasta lograr el ajuste de las mediciones. Para este trabajo la presencia de fases cristalinas se determinó directamente mediante XRD.

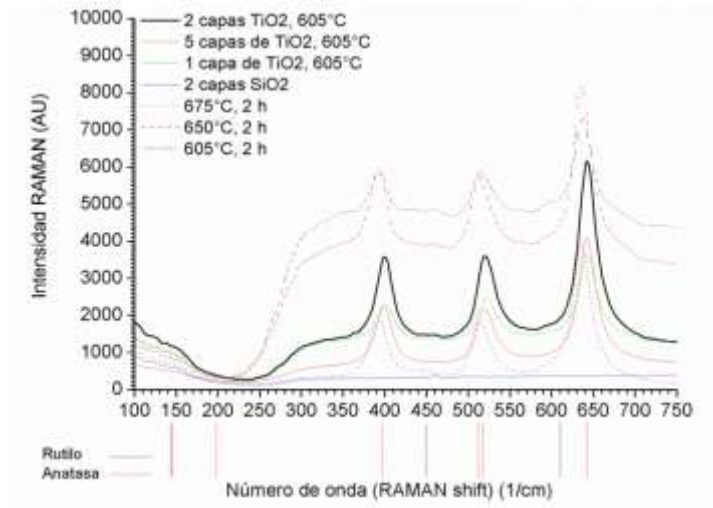


Figura 51. Espectros de absorción RAMAN para las películas gruesas de SiO<sub>2</sub> y de TiO<sub>2</sub> sinterizadas a varias temperaturas y con varias capas de Titania.

En los espectros RAMAN anteriores se aprecia que es con dos capas de TiO<sub>2</sub> que se tiene la máxima altura relativa de los picos correspondientes a la fase anatasa y que el incrementar la temperatura de sinterizado lleva a una altura relativa de picos máxima en el caso de 650°C. Así, se aprecian diferencias en las medias de las temperaturas de sinterizado, con una mayor intensidad RAMAN en las muestras de menor temperatura pero una mayor definición de picos característicos a mayor temperatura hasta llegar al máximo en 650°C. De acuerdo con los resultados de Difracción de Rayos X (Sección 5.5.5), se espera que con el incremento en la temperatura vaya predominando la fase rutilo. Además, al incrementar la temperatura de sinterizado, necesariamente aumenta el tiempo que las películas están a más de 500° C, con lo cual posiblemente se tenga una mayor fracción de transformación de estructuras amorfas en cristalinas, aumentando la definición de los picos por ello.

En el análisis de la primera derivada se confirma con gran claridad que es con dos capas de TiO<sub>2</sub> que se tiene la mayor altura de picos característicos y que lo mismo ocurre a 650°C, con un claro predominio de la fase anatasa.

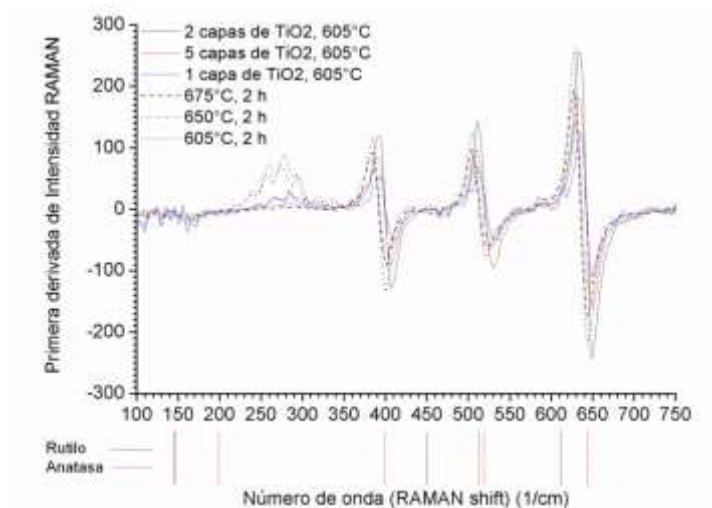


Figura 52. Primera derivada de los espectros RAMAN de varias películas gruesas de TiO<sub>2</sub>. Comparación de temperaturas de sinterizado y capas aplicadas.

### 5.5.3 Espectroscopia de retro-dispersión de Rutherford (RBS)

Debido al interés inicial en utilizar los vidrios Activ de Pilkington en los reactores fotocatalíticos, estos se sometieron a un análisis de RBS para confirmar la composición de las películas con respecto a la profundidad de las mismas.

Las 6 muestras de un vidrio Activ analizadas (muestras tomadas aleatoriamente de varios puntos de un vidrio) produjeron los mismos resultados, como se presenta en la Figura 53. En la simulación se observa un buen ajuste de las mediciones con lo modelado. En el espectro, el pico de la derecha corresponde al titanio y los escalones a los elementos en el sustrato y en la película, que de derecha a izquierda son Ca, Si, Na, O.

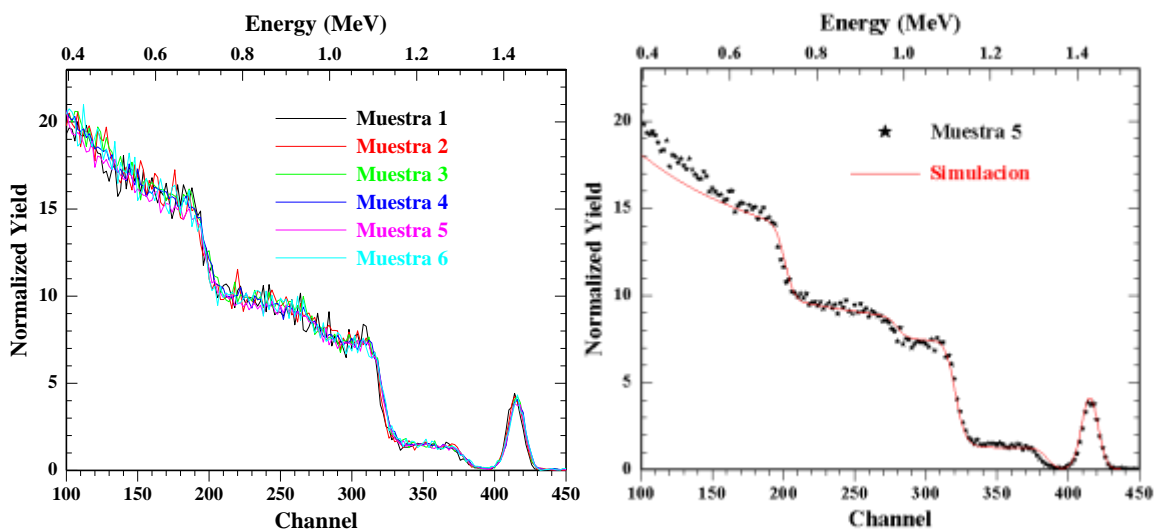


Figura 53. Espectros RBS de 6 muestras de vidrio Activ (izq.) y simulación de su composición contrastada con la muestra 5 (der.).

De acuerdo con estos resultados dados por el software del equipo y con una incertidumbre inferior al 10%, en los vidrios Activ la composición de la película es  $Ti_1O_2$  y la del sustrato (vidrio y película de  $SiO_2$ ) es  $Si_{1.15}O_{2.15}Na_{0.3}Ca_{0.1}$ , la cual es bastante aproximada (con un ligero déficit de 0.1 moles de oxígeno que está dentro de la incertidumbre del equipo) a  $SiO_2Na_{0.3}O_{0.15}Ca_{0.1}O_{0.1}$ , teniendo entonces la capa de  $SiO_2$  y óxidos de sodio y calcio, junto con  $SiO_2$ , como composición del vidrio en la región más cercana a la superficie.

Por otra parte, el análisis de películas realizadas sobre vidrios planos por el método sol – gel produjo resultados más variados. Se analizaron nueve muestras conformadas por películas con una, dos y cinco capas de  $TiO_2$  sinterizadas a  $605^\circ C$  por dos horas (cada capa). Además, se analizó una película que fue usada en más de diez experimentos de oxidación fotocatalítica. Las muestras corresponden a cada película de acuerdo con lo presentado en la Tabla 14.

De esta manera, en la Figura 54 se presentan los espectros de seis muestras selectas de películas (se eliminaron repeticiones). En ésta se aprecia que en general la composición de las películas es la misma, con algunas ligeras variaciones. Se tuvo una excepción a esto en la muestra 6 (Dos capas de  $TiO_2$ ), en la que se tuvo un decremento en la señal correspondiente al oxígeno y al titanio juntos.

**Tabla 14. Correspondencia entre las muestras y las películas en el análisis por RBS**

Muestra	Película	Muestra	Película
1	Cinco capas de $TiO_2$	5	Dos capas de $TiO_2$
2	Cinco capas de $TiO_2$	6	Dos capas de $TiO_2$
4	Una capa de $TiO_2$	9	Dos capas de $TiO_2$ tras experimentos

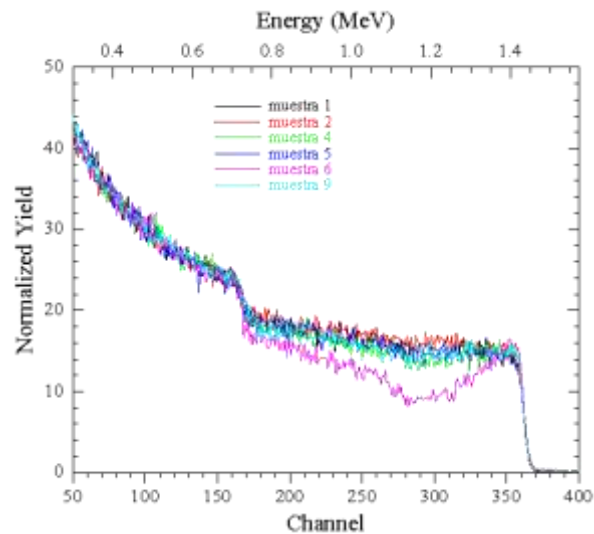


Figura 54. Espectros RBS de películas gruesas de  $\text{TiO}_2$  sobre vidrio recubierto previamente con  $\text{SiO}_2$ .

Al simular las muestras en el software del equipo, la muestra 2 (cinco capas de  $\text{TiO}_2$ ) fue la más simple, pues se consideró una composición ideal de la película como  $\text{TiO}_2$  y con un espesor infinito. El ajuste se muestra en la Figura 55:

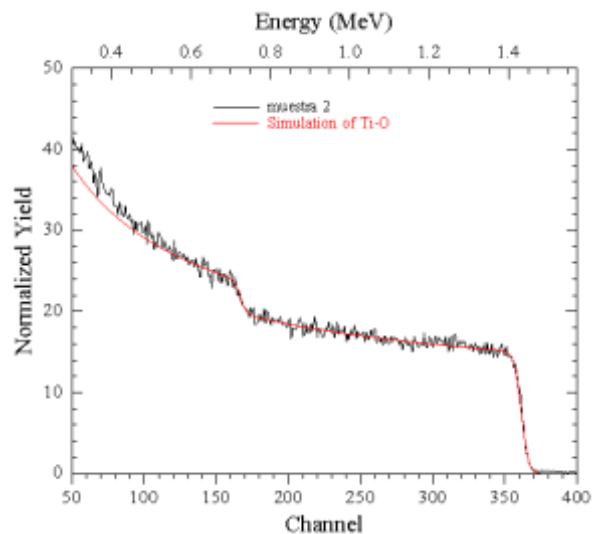


Figura 55. Ajuste de la simulación al espectro de la película con cinco capas de  $\text{TiO}_2$ .

De igual manera, se presentan las simulaciones de las otras muestras (Figura 56). En ellas hay pequeñas variaciones en la composición de la película en función de la profundidad. Para la muestra 1, el ajuste se logra al considerar una primera capa de alrededor de 400 nm de espesor con una composición de  $\text{Ti}_1\text{O}_2$  y el resto como un espesor infinito de  $\text{Ti}_1\text{O}_{2.2}$ , lo que corresponde a un exceso de oxígeno. Para la muestra 4 se logró un ajuste al considerar una primera capa de alrededor de 370 nm de espesor con una composición de  $\text{Ti}_1\text{O}_2$ , y una segunda capa también de cerca de 370

nm de espesor con una composición de  $Ti_1O_{2.7}$ , y finalmente el resto es un espesor infinito con  $Ti_1O_{2.1}$ . El modelar como películas de espesor infinito indica que se trata de películas gruesas.

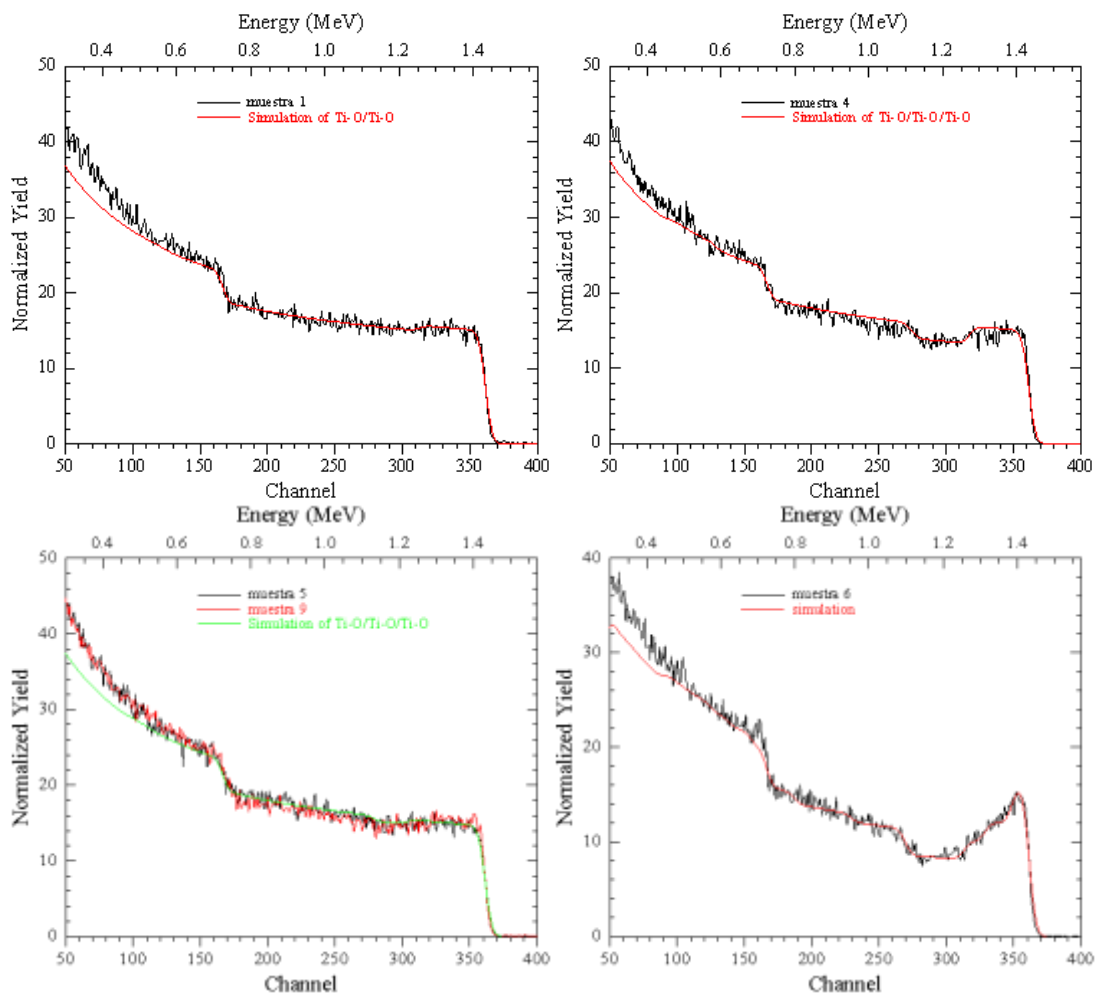


Figura 56. Simulación de la composición de varias películas de  $TiO_2$  y su ajuste al espectro RBS.

En el caso de las muestras 5 y 9 (ambas corresponden a películas de dos capas de  $TiO_2$ ), se notó que su composición es básicamente idéntica. La simulación mostró que su composición puede considerarse como una primera capa de cerca de 500 nm de espesor con una composición de  $Ti_1O_{2.1}$ ; debajo de ella una segunda capa con alrededor de 200 nm de espesor y una composición de  $Ti_1O_{2.3}$ ; el resto es considerado como una capa de espesor infinito con  $Ti_1O_{2.1}$ .

Para la muestra 6 se debió simular varias capas, considerando que la concentración de Ti va disminuyendo desde la superficie en función de la profundidad, lo que quiere decir que la concentración de oxígeno aumenta a su vez. El espesor promedio y la composición de las capas es, a partir de la superficie de la muestra: 100 nm en la superficie como  $Ti_1O_{1.5}$  (exceso de Ti); una capa debajo con 200 nm compuesta por  $Ti_1O_{3.1}$ ; debajo, 150 nm de  $Ti_1O_{4.2}$ ; 400 nm como  $Ti_1O_{5.7}$ ;

350 nm como  $Ti_1O_{3.8}$ ; 350 nm como  $Ti_1O_{3.4}$ . y, finalmente, mas de 1200 nm como  $Ti_1O_{3.0}$  (exceso de Ti).

Las películas efectuadas por sol – gel son demasiado gruesas como para poder analizarse en su totalidad con RBS, de forma que su espesor no puede determinarse con esta técnica; en tanto, para las películas en el vidrio Activ, el espesor de la capa de  $TiO_2$  es de  $150 \times 10^{15}$  átomos/cm<sup>2</sup>. Si la densidad del  $TiO_2$  es considerada como 4 g/cm<sup>3</sup>, el espesor de la película de  $TiO_2$  es en este caso de 16 nm.

#### 5.5.4 Microscopia de fuerza atómica (AFM)

Se analizaron los vidrios Activ y los recubiertos mediante sol – gel convencional en el microscopio de fuerza atómica. De los barridos efectuados se obtienen directamente las rugosidades de las películas presentadas en la Figura 57 a través del software del instrumento:

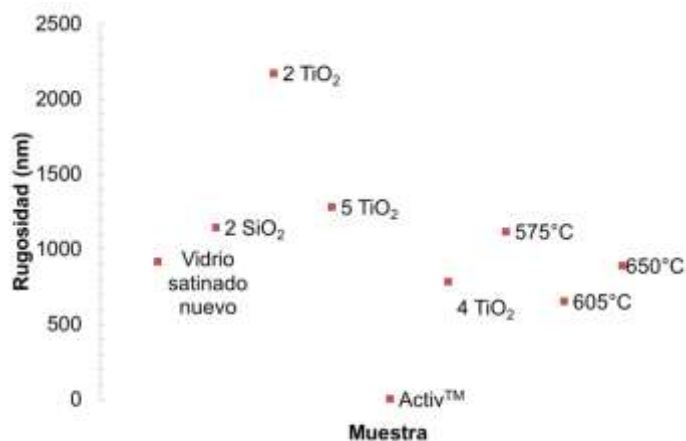


Figura 57. Rugosidad de las películas de  $TiO_2$  y de  $SiO_2$  sobre vidrio obtenidas con AFM al variar las capas de  $TiO_2$  y la temperatura de sinterizado.

No se aprecia una tendencia clara en el efecto de la cantidad de capas aplicada o la temperatura de sinterizado sobre la rugosidad de la película.

Al analizar las imágenes del microscopio se aprecia en todas las muestras de vidrios Activ la rugosidad y la morfología son bastante homogéneas (Figura 58) entre muestra y muestra, en parte debido al método de deposición usado en su fabricación (APCVD); en tanto, en las elaboradas por sol – gel la morfología superficial, la altura de los picos y la profundidad de los valles son bastante irregulares, tal como se aprecia en las Figuras 59 a 61 (En las imágenes presentadas, los perfiles de profundidad se obtienen para la línea horizontal que se tiene donde lo marca la flecha en las vistas superiores).

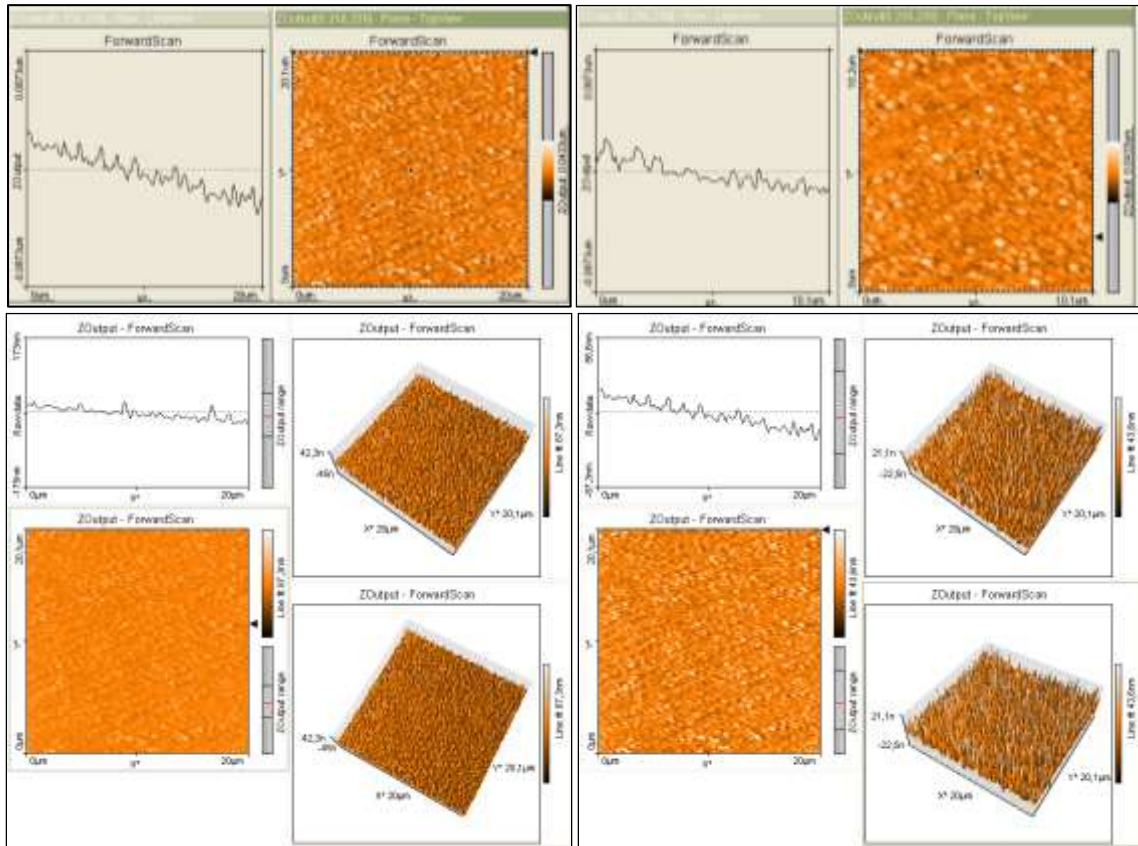


Figura 58. Imágenes de AFM de las películas de  $\text{TiO}_2$  en los vidrios Activ.

Para las películas de  $\text{TiO}_2$  en los vidrios Activ se notan picos ligeramente más altos que el promedio repartidos homogéneamente en la superficie (regiones blancas de las vistas superiores) de altura máxima de 22 nm. No se aprecian variaciones entre las diferentes posiciones de las películas.

Las partículas de  $\text{TiO}_2$  depositadas por sol – gel tanto en vidrios satinados como en vidrios lisos estuvieron formadas por aglomerados que no presentan formaciones geométricas regulares desde la perspectiva en vista superior. En tanto, para las depositadas por APCVD en los vidrios Activ tienen geometrías cónicas, pero no perfectas.



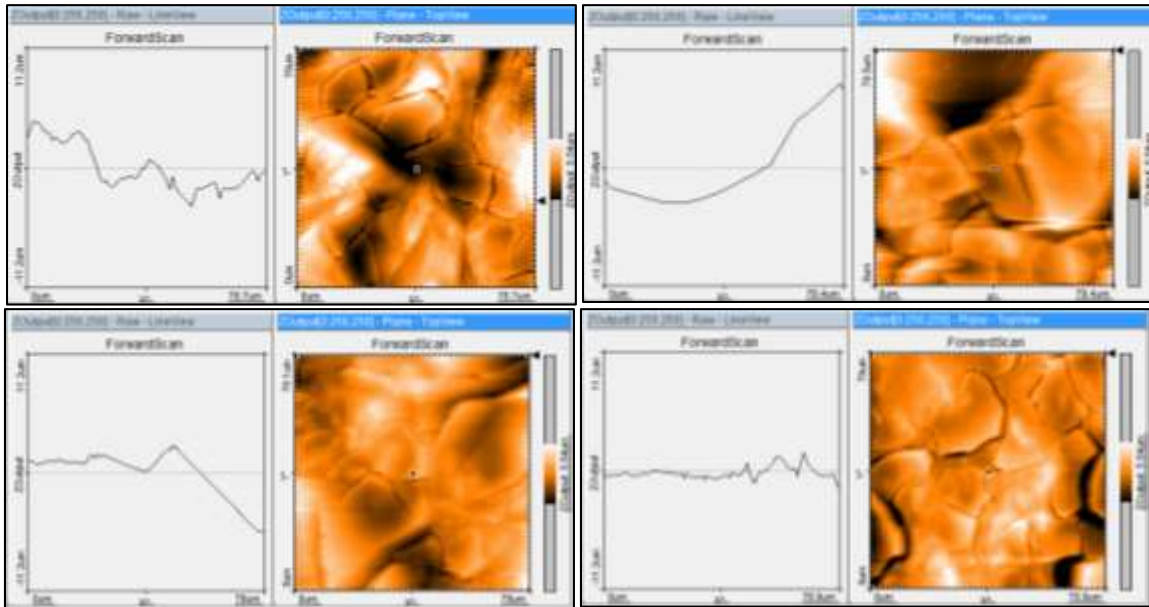


Figura 59. Imágenes de AFM de vistas superior, de profundidad y en tres dimensiones para películas de  $\text{SiO}_2$  sobre vidrio sódico – cálcico satinado.

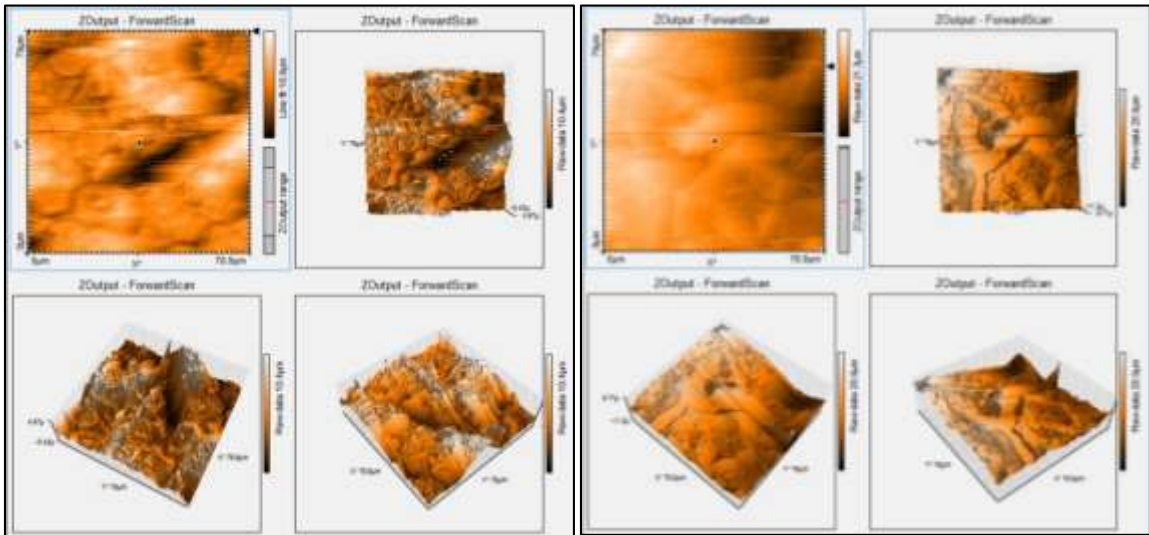


Figura 60. Imágenes de AFM de películas de  $\text{TiO}_2$  (Dos capas sinterizadas a  $605^\circ\text{C}$  por dos horas) sobre vidrio satinado.

Un aspecto importante de la información ofrecida por estas imágenes es que, si bien el depositar el  $\text{TiO}_2$  en alguna superficie suele resultar en un importante decremento en el área superficial, las películas gruesas con alta rugosidad ayudaron a reducir este inconveniente, sobre todo en comparación con películas delgadas en las que dicha rugosidad es mucho menor que en las desarrolladas en el presente trabajo. Existen, desde luego, formas de incrementar aún más la rugosidad y, sobre todo, la porosidad de las películas efectuadas por sol – gel, como la modificación



de los precursores al adicionarles moléculas orgánicas inertes de alto peso molecular y de fácil combustión, de forma que en el sinterizado se calcinen y dejen poros en la estructura del depósito.

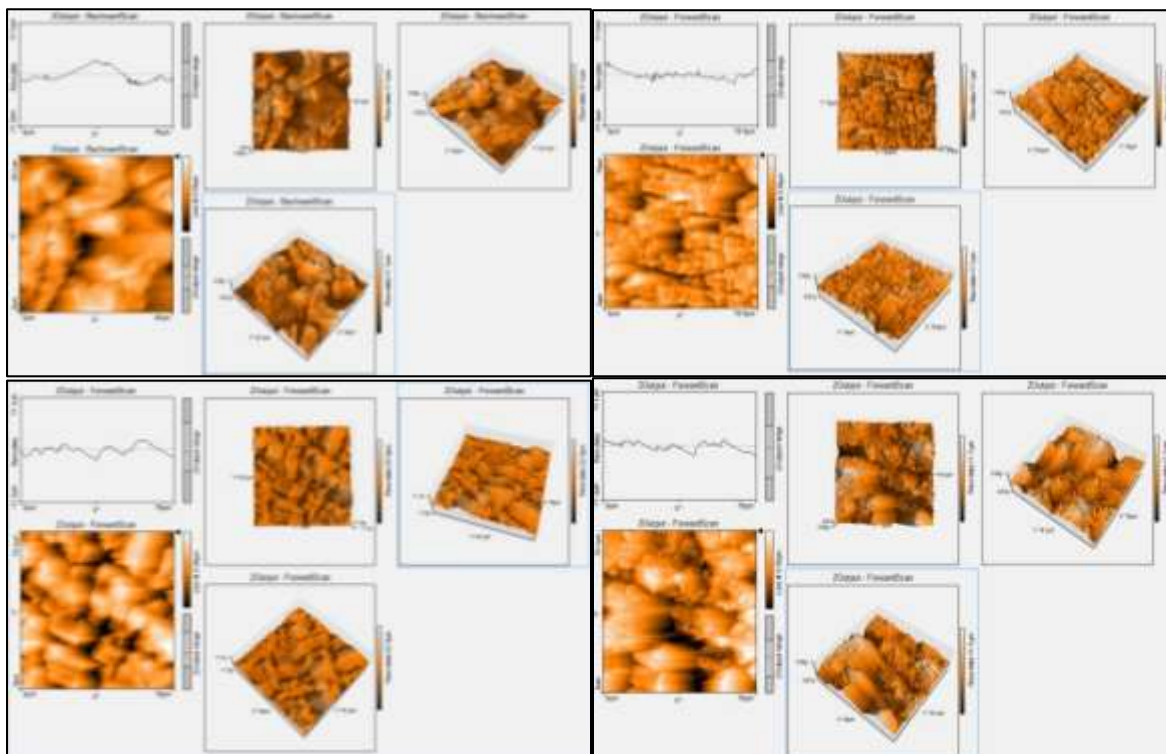


Figura 61. Imágenes de AFM de películas de TiO<sub>2</sub>. Dos capas sinterizadas a 575°C (arriba, izq), 605°C (arriba, der) y 650°C (abajo, izq), y cuatro capas sinterizadas a 605°C (abajo, der), todas sobre vidrio liso.

### 5.5.5 Difracción de rayos X (XRD)

Se analizó primero el efecto de la temperatura de sinterizado en la presencia de las fases cristalina anatasa y rutilo de las películas. Los difractogramas se presentan en la Figura 62 y en ellos se aprecia que los picos obtenidos se ajustan a los de la fase anatasa a 500°C; al incrementar la temperatura de sinterizado de las películas de TiO<sub>2</sub> se observa que los picos de la fase rutilo crecen y los de anatasa decrecen. Estos difractogramas fueron analizados mediante el software **Match!**, de Crystal Impact. Resultado de este análisis se obtiene que las fracciones de los cristales en fases anatasa y rutilo en las diversas películas no varía significativamente en el rango de temperaturas de sinterizado de 500 a 650°C, tal como se presenta en la Figura 63.

Posiblemente se tenga un máximo de anatasa alrededor de 575°C, lo cual sería congruente con los resultados presentados por otros autores, tal como se compara en la Tabla 15.

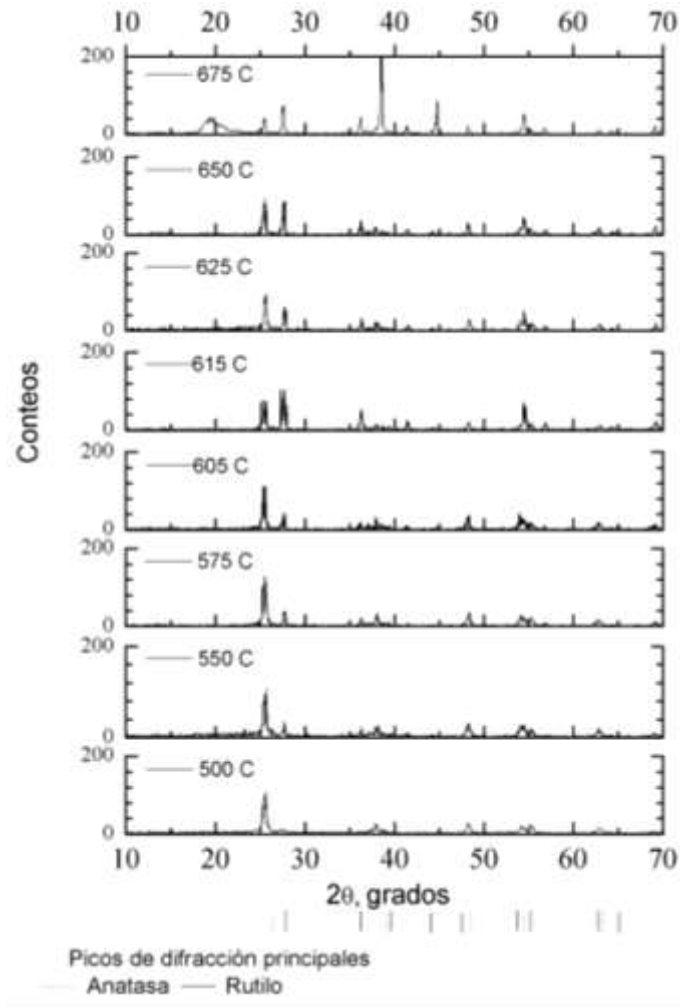


Figura 62. Difractogramas de las películas de TiO<sub>2</sub> sinterizadas a varias temperaturas por dos horas.

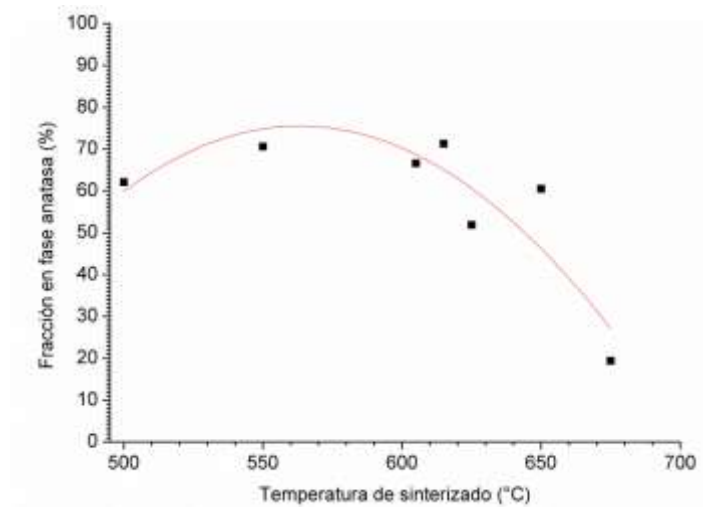


Figura 63. Fase cristalina anatasa en las películas de TiO<sub>2</sub> como función de temperatura de sinterizado.

Hay diferencias importantes entre lo presentado por Hurum *et al.* (2006); Fauziah *et al.* (2010) y Wang *et al.* (2008). y los resultados obtenidos en este trabajo, pues a diferencia de ellos, aquí sí se tienen variaciones de la fracción anatasa con respecto a la temperatura de sinterizado (tiempo fijo). En tanto, Zhang *et al.* (2010), Pozzo *et al.* (1997) y Kanna *et al.* (2008) establecen una fracción de anatasa de una película sinterizada a 600°C que es bastante cercano al que aquí se obtuvo para 605°C y variaciones de la cantidad de anatasa en las películas al variar temperatura y tiempo de sinterizado. De acuerdo con las cantidades de anatasa en las películas desarrolladas en este trabajo, se espera que aquellas sinterizadas entre 500 y 650°C sean activas fotocatalíticamente. En cuanto al tiempo de sinterizado a temperatura constante (605°C en el presente caso), en la misma Tabla 15 se puede apreciar que su incremento resulta en un aumento asintótico en la fracción de fase anatasa, con el mismo contenido de esta fase con doce y veinticuatro horas de sinterizado.

**Tabla 15. Efecto de la temperatura en la estructura cristalina de películas de TiO<sub>2</sub>.**

Temperatura / Tiempo de sinterizado (°C) / (h)	Fracción de estructura cristalina anatasa (%)		Referencias de los otros estudios
	Experimental	Reportada en otros estudios	
150/ 3		11.4	Diker <i>et al.</i> (2001)
200 – 450/ 2		100.0	} Hurum <i>et al.</i> (2006); Fauziah <i>et al.</i> (2010); Wang <i>et al.</i> (2008).
500/ 2	63.4/60.8	100.0	
550/ 2	71.8/86.2	100.0	
575/ 2	51.3/81.2	100.0	
600/ 2		100.0	
600/ 3		70.4	Zhang <i>et al.</i> (2010)
605/ 2	67.8/66.9	100.0	} Hurum <i>et al.</i> (2006); Fauziah <i>et al.</i> (2010); Wang <i>et al.</i> (2008).
605/ 6	78.6	100.0	
605/ 12	87.5	100.0	
605/ 24	87.5	100.0	
625/ 2	72.6/72.1	100.0	
650/ 2	53.8/61.9	100.0	
675/ 2	19.4	100.0	
700 – 800/ 2		100.0	

Por otra parte, mediante los difractogramas y la ecuación de Scherrer (Ecuación 100), se pudo determinar el tamaño medio de las partículas en la película. Para ello, se aplicó esta ecuación a cada uno de los picos de las fases rutilo y anatasa, se obtuvo el diámetro y se promediaron todos los resultados para cada temperatura de sinterizado. Los resultados se presentan en la Figura 64.

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (100)$$

Donde  $k$  es la constante de Scherrer (0.9),  $\lambda$  es la longitud de onda de la fuente de emisión del difractómetro (0.15406 nm en este caso),  $\beta$  es el ancho de cada pico medido a la mitad de su altura máxima y  $\theta$  es la posición del pico en ángulo de difracción (escala  $2\theta$  de los difractogramas).

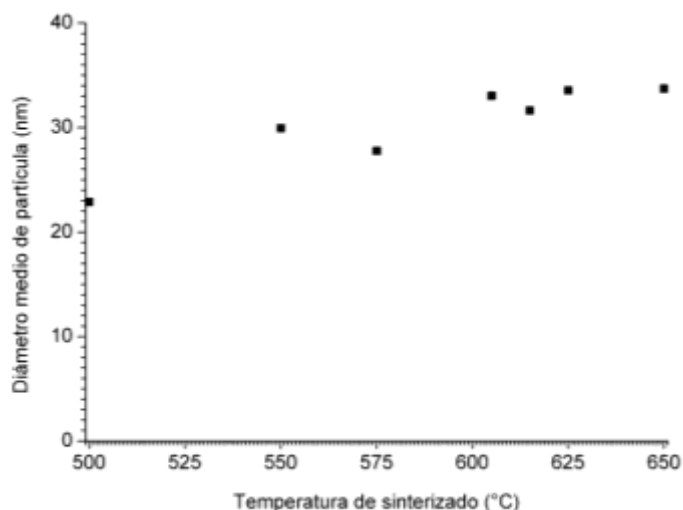


Figura 64. Diámetro de partícula cristalina obtenido mediante XRD.

El efecto de la temperatura de sinterizado sobre el tamaño de partícula es claro, pues se incrementó proporcionalmente hasta los 605°C y desde esa temperatura se mantuvo casi constante hasta 650°C.

Si bien la presencia de fase anatasa y rutilo en proporciones determinadas es un factor de peso en el desempeño de un catalizador (Herrmann, 2005; Pozzo *et al.*, 1997), también el tamaño de partícula debe desempeñar un rol importante ya que el área superficial específica se incrementa al reducir el diámetro de las partículas. Al momento de comparar los desempeños de las películas en oxidaciones fotocatalíticas se considera esto para determinar la mejor temperatura de sinterizado de los depósitos de TiO<sub>2</sub> (Sección 5.8).

### 5.5.6 Microscopia de barrido electrónico de emisión de campo (FESEM) y Microscopia óptica.

Se analizaron diversas películas de TiO<sub>2</sub> bajo el microscopio de barrido electrónico (FESEM) para determinar la topografía superficial y estimar el espesor de varias películas de TiO<sub>2</sub> sobre vidrios planos lisos. Se presentan primero algunas imágenes de películas conformadas por una capa de Titania a diversas temperaturas de sinterizado, con el tiempo de sinterizado constante de dos horas (Figura 65).

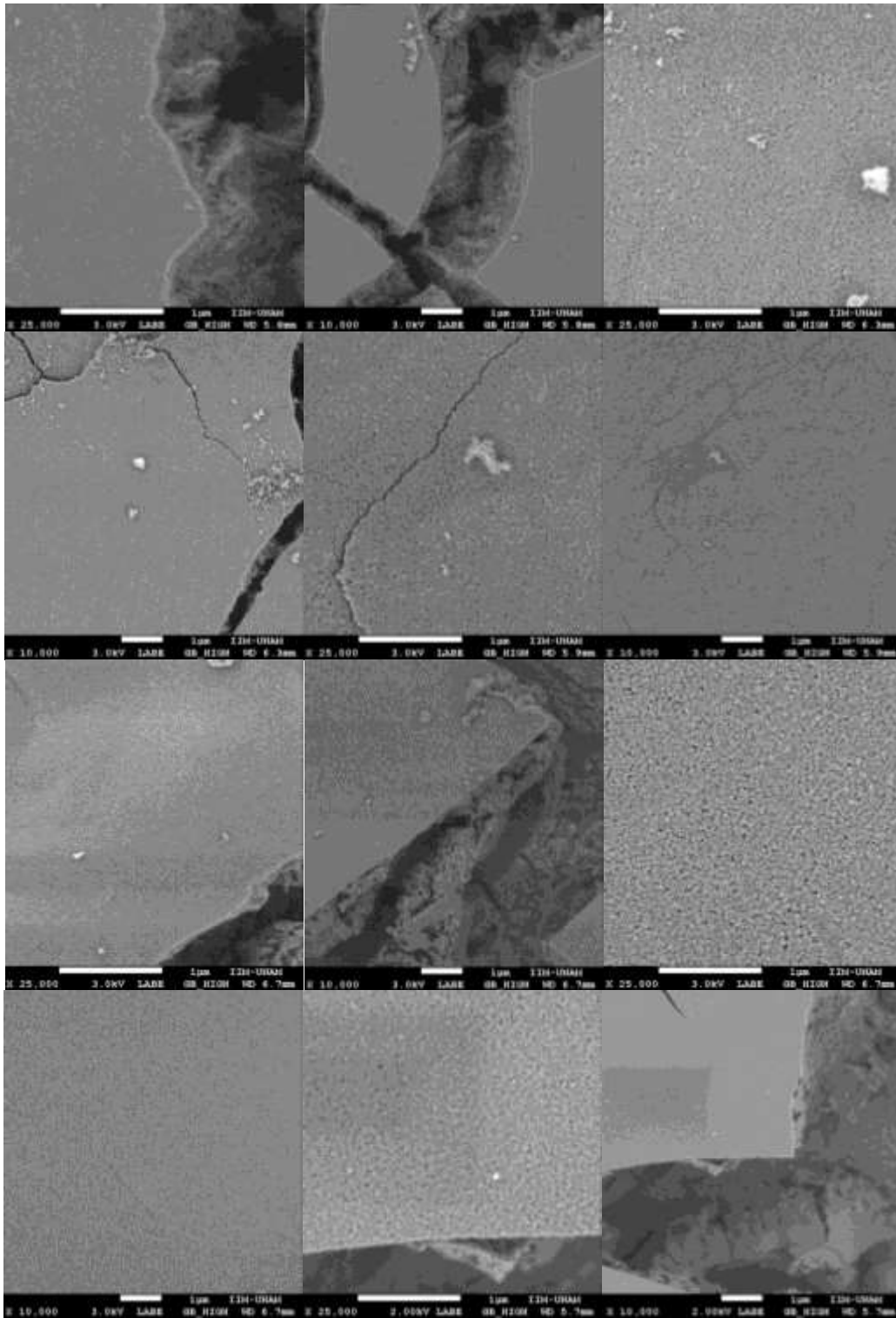


Figura 65. Imágenes de FESEM de películas sinterizadas a diferentes temperaturas por dos horas a 25,000 y 10,000 aumentos de cada una. De izquierda a derecha y de arriba a abajo: 550, 575, 605, 615, 625 y 650°C.

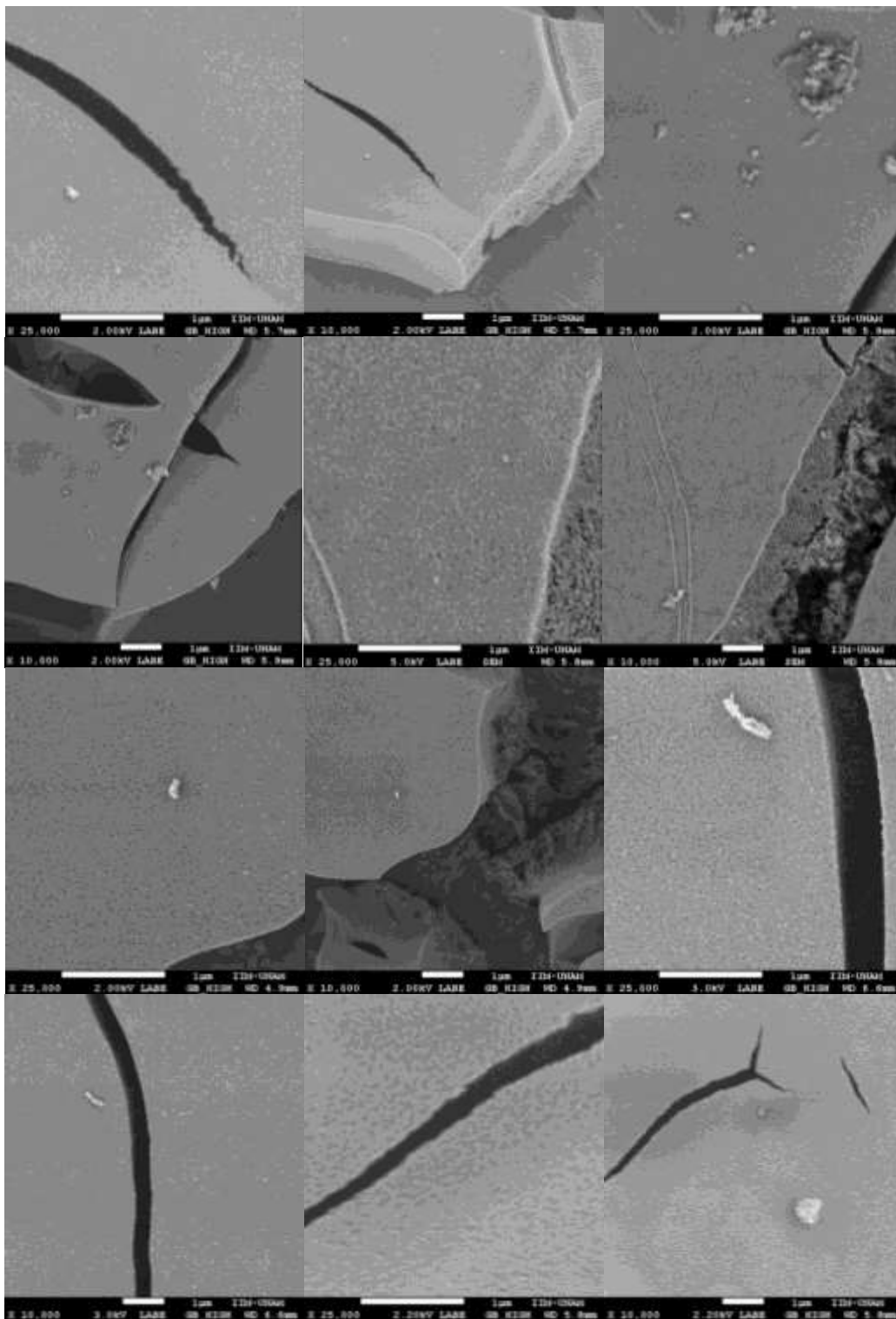


Figura 66. Imágenes de FESEM a 25,000 y 10,000 aumentos de películas de  $\text{TiO}_2$  sinterizadas a  $605^\circ\text{C}$  por tiempos variables (de izquierda a derecha y de arriba abajo: 0.5, 1, 2, 3, 12 y 24 h).

Aquí se aprecia que en todos los casos las películas fueron rugosas y porosas, cosa benéfica en cuanto al área superficial; en tanto, la superficie de todos los depósitos presentó agrietamientos.

Esto posiblemente esté relacionado con las tasas de calentamiento y enfriamiento al sinterizar y con el gran grosor de cada capa en las películas de Titania.

Además, se analizaron películas con una sola capa de  $\text{TiO}_2$  que se sinterizaron sobre vidrios sódico – cálcicos planos y lisos, a  $605^\circ\text{C}$  por tiempos variables desde 0.5 hasta 24 h. La Figura 66 presenta imágenes a 25,000 y 10,000 aumentos para cada caso. No se aprecian diferencias importantes entre los diferentes tiempos de sinterizado en cuanto a la fracturación de la superficie o al tamaño de las partículas.

Algunas imágenes adicionales de las películas se obtuvieron con el microscopio óptico acoplado al equipo de RAMAN (Microscopio Olympus BX5 acoplado al espectrómetro dispersivo RAMAN Almega XR que se localiza en CCADET, UNAM) y se presentan en las cuatro imágenes superiores de la Figura 67 (cien aumentos).

En un intento para incrementar la porosidad de las películas de  $\text{TiO}_2$  sin alterar el tamaño de partícula, se agregó un polímero volatilizable durante el sinterizado del dióxido de titanio: el poli etilenglicol (PEG), con pesos moleculares de 4,000 y 6,000 g/mol. En una primera prueba, se prepararon soluciones del precursor del  $\text{TiO}_2$  con 0, 5, 10, 20 y 30% (p/v) de PEG y se realizaron observaciones al microscopio óptico con sesenta y doscientos aumentos. En general, a sesenta aumentos se puede comparar más fácilmente el efecto del PEG en las películas de dióxido de titanio. En la Figura 67 (cinco imágenes inferiores) se presentan secuencias de películas de  $\text{TiO}_2$  seleccionadas a sesenta aumentos cuyos precursores se adicionaron con PEG 4000.

Para ambos pesos moleculares del PEG añadido a los precursores, su efecto en la película no es importante cuando se agrega en 5% (p/v) al precursor mientras que en las restantes adiciones (mayor concentración) se tiene una mayor rugosidad y presencia de granos (aglomerados) de  $\text{TiO}_2$  en la película, pero la tendencia no es definida: para el PEG 4000 se tienen los granos de mayor tamaño en la dilución del 20% mientras que para el PEG 6000, al 30%. En tanto, para PEG 4000 el precursor al 30% originó la película con partículas de tamaño más homogéneo y para el PEG 6000, la muestras más homogénea en tamaño de grano es la del precursor al 20% de PEG. Considerando que a mayor peso molecular del PEG, mayor el volumen de una molécula, se esperaría que las muestras con PEG 6000 originaran una película más porosa siempre que aquellas con PEG 4000. Sin embargo, en esta serie de películas no se verificó siempre este comportamiento y en varios casos, las películas tuvieron una cobertura bastante irregular en concentraciones altas de PEG en el precursor. Esto se explica con la mala solubilidad del PEG en el precursor, la cual ocasionó que las



partículas del polímero permanecieran suspendidas y, debido a su alta densidad, sedimentaran rápidamente en el precursor.

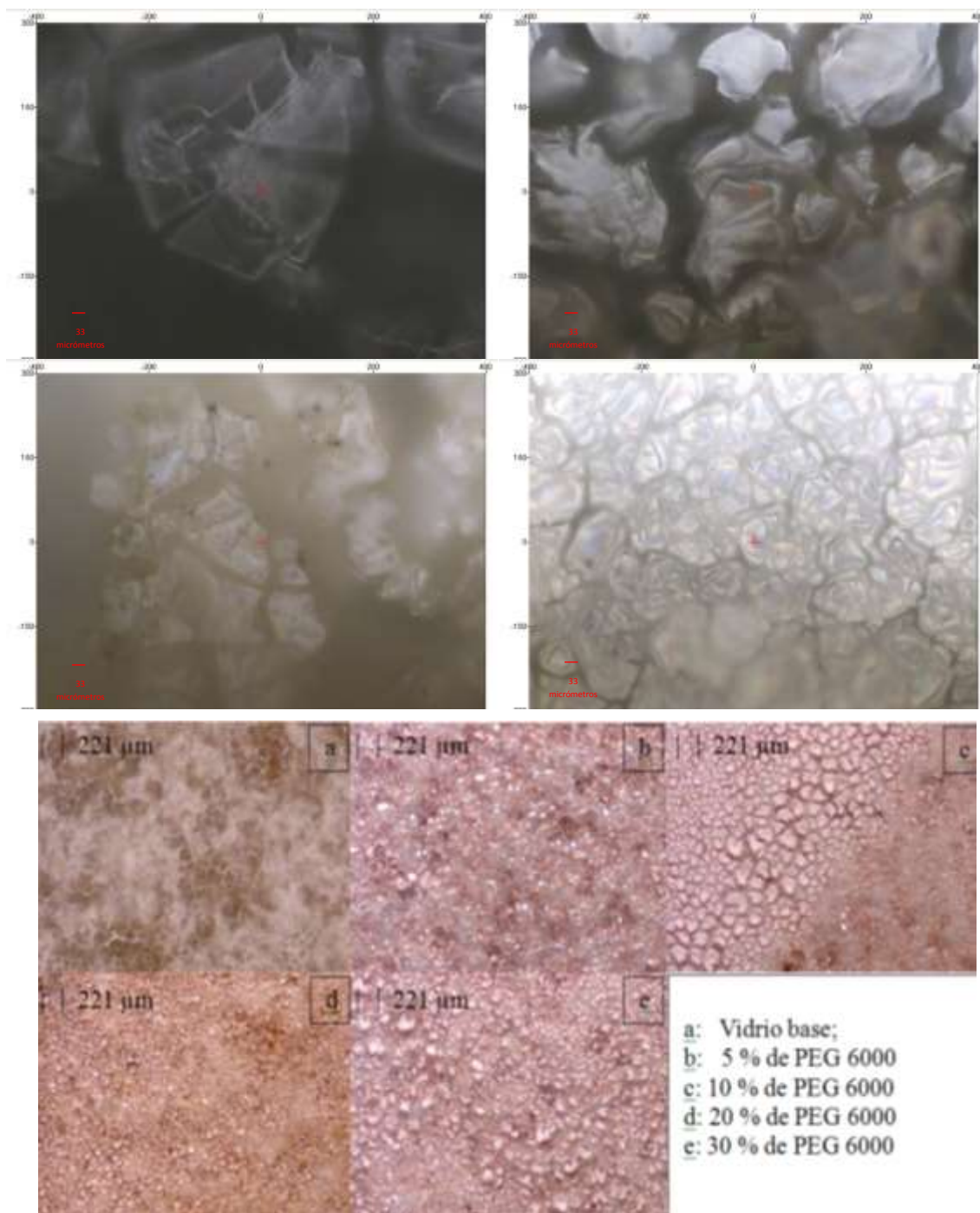


Figura 67. Imágenes al microscopio óptico de varias películas. SiO<sub>2</sub> (dos capas, arriba a la izquierda); una, dos y cinco capas de TiO<sub>2</sub> sinterizadas a 605°C por dos horas (de izquierda a derecha y de arriba abajo); y de una secuencia de películas de una capa de TiO<sub>2</sub> con adiciones de PEG 6000 al precursor.



En estas imágenes se aprecia que al incrementar la cantidad de capas, la morfología de la superficie cambia, siendo más lisa al incrementar las capas aplicadas. Esto puede explicarse al considerar que el líquido precursor se aplica sobre la capa previa, tendiendo a ocupar las regiones más bajas de la superficie a recubrir, siendo en este caso los valles de las fracturas presentes en la capa previa. Con ello, se va reduciendo la rugosidad de la película. Esto es diferente a lo visto con los estudios de AFM en los que no se aprecia una tendencia entre las capas y la rugosidad (Sección 5.5.4). La diferencia se puede explicar como consecuencia de la diferencia en las áreas analizadas: en Microscopía de Fuerza Atómica se analizaron áreas máximas de  $80 \times 80 \mu\text{m}$ , en tanto que en el microscopio óptico fueron  $1,168 \times 876 \mu\text{m}$ . Así, en un área mayor fueron también más grandes las irregularidades esperadas y encontradas por el agrietamiento de los depósitos de  $\text{TiO}_2$ .

### 5.5.7 Espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS)

Los análisis por EDS efectuados al mismo tiempo de observar las muestras por FESEM se presentan a continuación. En un primer caso, se analiza la composición a lo largo y alto de una película típica de tres capas de  $\text{TiO}_2$  sinterizadas a  $605^\circ\text{C}$  por dos horas, que fue el tipo de película más usada en el presente trabajo. Esto se muestra en la Figura 68, que consiste en una serie de “mapeos” de un corte lateral de la película, donde se tiene el sustrato (vidrio plano sódico – cálcico recubierto con dos capas de  $\text{SiO}_2$ ) en la parte inferior y la película encima de éste.

En este mapeo se aprecian claramente la interface del vidrio recubierto con  $\text{SiO}_2$  y la película de  $\text{TiO}_2$ ; además, se nota que el titanio está homogéneamente distribuido con respecto a la profundidad de la película, en tanto que para el oxígeno la película tiene regiones con deficiencias, lo cual es congruente con los datos arrojados en el estudio de RBS. También se aprecia que en la película hay impurezas de sodio y de potasio, las cuales se manifestaron en este estudio mientras que en RBS solo se apreció el sodio, el cual se atribuyó solamente al sustrato.

Este estudio del mapeo por EDS puede presentar un ligero corrimiento entre la imagen de electrones (SEM) y los perfiles elementales debido a la interacción de la muestra con el haz de electrones al momento del análisis, lo que ocasiona que haya un desplazamiento muy pequeño.

Por otra parte, se presenta también el estudio de la composición de algunas regiones de las películas de  $\text{TiO}_2$ , en el cual se trata además de conformar las principales moléculas inorgánicas esperadas. Los resultados se presentan en la Tabla 16.

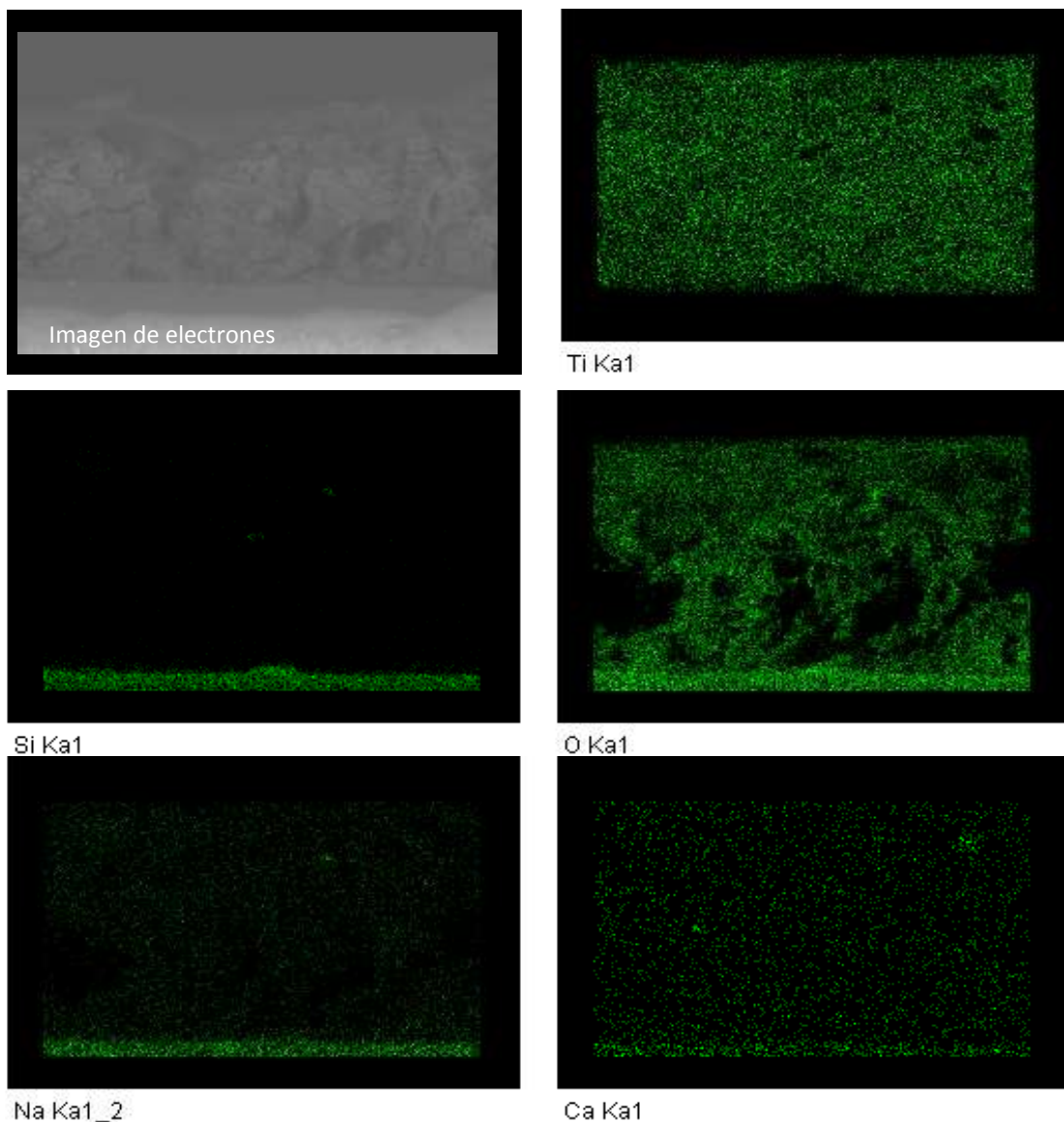


Figura 68. Mapeo por EDS del corte lateral de una película de  $\text{TiO}_2$  para identificar titanio, silicio, oxígeno, sodio y calcio.

Al comparar los resultados del mapeo lateral y de los mapeos superficiales por EDS, existen notorias diferencias en las conclusiones: en el lateral se aprecia una estratificación de elementos como Si, Na, que existen básicamente en el sustrato; en tanto, en el mapeo superficial no se distingue la ubicación de estos elementos y se podría pensar que es en la película donde se encuentran todos. Por ello, debe tenerse en cuenta que en EDS superficial se obtienen datos no solo de la superficie, sino del sustrato cuando la película es de espesor suficientemente delgado. En el caso, por ejemplo, del mapeo de la superficie de la película de cuatro capas de  $\text{TiO}_2$ , ya no se aprecian Si, Ca ni Mg, y el elemento Na se reduce substancialmente al compararla con las de una y dos capas.

**Tabla 16. Análisis de la composición superficial de películas de TiO<sub>2</sub> sobre vidrios sódico – cálcicos recubiertos con SiO<sub>2</sub>.**

<b>Composición media normalizada (porcentaje molar)</b>							
<b>Película de TiO<sub>2</sub></b>	<b>Una capa, 605°C, 2 h</b>	<b>Dos capas, 605°C, 2 h</b>	<b>Cuatro capas, 605°C, 2 h</b>	<b>Una capa, 605°C, 1 h</b>	<b>Una capa, 605°C, 3 h</b>	<b>Una capa, 605°C, 24 h</b>	<b>Una capa, 575°C, 2 h</b>
<b>Elemento</b>							
<b>C</b>	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	5.504
<b>Ca</b>	0.000	0.000	0.000	0.605	1.341	1.048	0.230
<b>Cl</b>	0.000	0.490	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
<b>Mg</b>	0.000	0.000	0.000	0.734	0.631	0.978	0.000
<b>Na</b>	0.970	1.090	0.621	1.775	2.656	3.943	0.465
<b>O</b>	89.385	59.070	77.792	75.028	73.813	79.465	82.646
<b>Si</b>	4.020	6.600	0.000	3.575	2.659	10.279	0.652
<b>Ti</b>	5.625	32.650	21.587	18.283	14.899	4.287	10.502
<b>Estimaciones</b>	<b>Moles por cada 100 moles de película</b>						
<b>TiO<sub>2</sub></b>	5.625	22.935	21.587	18.283	14.899	4.287	10.502
<b>SiO<sub>2</sub></b>	4.020	6.600	0	3.575	2.659	10.279	0.652
<b>CaCl<sub>2</sub></b>	0	0	0	0	0	0	0
<b>NaCl</b>	0	0.490	0	0	0	0	0
<b>CaO</b>	0	0	0	0.605	1.341	1.048	0.230
<b>MgO</b>	0	0	0	0.734	0.631	0.978	0
<b>MgCl<sub>2</sub></b>	0	0	0	0	0	0	0
<b>Exceso de O</b>	<b>70.095</b>	<b>0</b>	<b>34.618</b>	<b>28.741</b>	<b>36.725</b>	<b>48.307</b>	<b>60.108</b>
<b>Exceso de Ti</b>	<b>0</b>	<b>9.715</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>

En las estimaciones de los principales compuestos inorgánicos, basada en la composición molar de la Tabla 16, se obtiene que a pesar de que el dióxido de titanio se depositó en cantidades controladas en cada capa, su predominio en las películas no es proporcional a las capas aplicadas. Se considera que el oxígeno del sustrato afecta estas cuantificaciones de forma que siempre se determinó en exceso con respecto al Titanio, esto en una mayor magnitud que lo determinado por RBS. Entonces, el estudio de EDS de la superficie de películas gruesas (y delgadas) debe tratarse con cuidado debido a la interferencia del sustrato. Así, el mapeo lateral es la forma de análisis que da información más importante y confiable de la composición elemental de las películas, a pesar de que es algo más complicado el manejo de la muestra. En este trabajo, se toman los resultados de RBS y del mapeo lateral por EDS como los representativos de la composición de las películas.

## **5.6 Contaminante orgánico de preocupación emergente: selección, calibración y subproductos para el contaminante seleccionado**

Con base en la revisión de la problemática de contaminación del agua por contaminantes de preocupación emergentes, se consideraron dos moléculas orgánicas para las oxidaciones fotocatalíticas en los reactores:

- a) Carbamazepina
- b) Resorcinol

El primero no es contaminante de interés medioambiental emergente, pero es ampliamente reportado en el desarrollo de catalizadores para fotoquímica y es inocuo para su manipulación en el laboratorio. La carbamazepina es un medicamento usado en la epilepsia que es un disruptor endócrino probado cuya solubilidad en agua es casi nula. Finalmente, el Resorcinol es una molécula fenólica ampliamente usada en el sector de la industria química y dermatológica que es un probable disruptor endócrino y se ha encontrado en aguas residuales. Además de estas dos moléculas, se trabajó con Azul de Metileno en algunas pruebas para determinar características del catalizador, sin considerarse un disruptor endócrino.

En la Figura 69 se presentan los espectros de absorción obtenidos experimentalmente de soluciones acuosas de estos tres compuestos por separado. Es de interés el establecer que la carbamazepina y el Resorcinol absorben a longitudes de onda en el rango UVA; en tanto, el Azul de Metileno lo hace en el intervalo visible. Esto implica que parte de la energía UVA aportada al foto – reactor ha de ser absorbida por estas moléculas y posiblemente impulse reacciones fotoquímicas (no fotocatalíticas, como la fotólisis) además de la propia fotocatalisis. Para el caso del Azul de Metileno, se espera que sufra estas reacciones no fotocatalíticas con la simple exposición a la radiación visible.

Las curvas de calibración para el Resorcinol y el Azul de Metileno se presentan en la Figura 70. No se elaboró una curva para la carbamazepina debido a su baja solubilidad en agua, la cual originó en parte el que se suspendiera su uso en este trabajo doctoral, pues se requirió etanol (5 mL por litro de disolución) para disolverla en agua. El etanol no absorbe en el intervalo que lo hace la carbamazepina pero su concentración final en la disolución es igual o mayor que la del fármaco, con lo que su competencia en la oxidación mediante fotocatalisis con el contaminante de interés puede ser importante y no cuantificable mediante espectrofotometría.

En las curvas de calibración con celdas de cuarzo y de plástico (para Resorcinol y Azul de Metileno, respectivamente) de 1 cm de paso óptico se aprecia que se tiene un ajuste lineal en un rango aceptable de concentraciones de estas moléculas en agua.

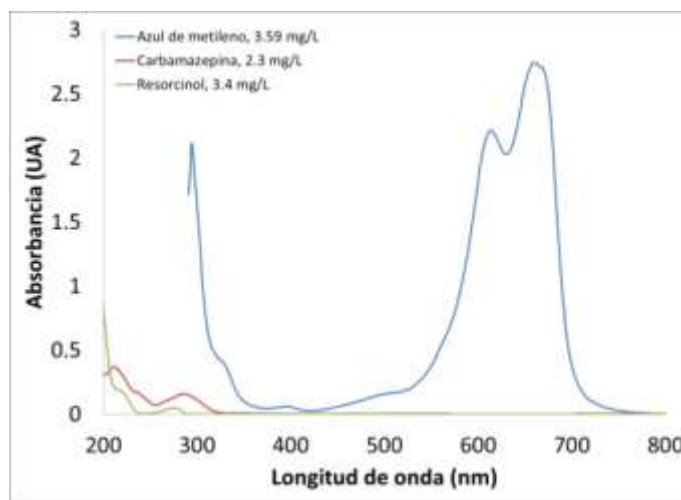


Figura 69. Espectros de absorción UV – visible de los tres contaminantes orgánicos

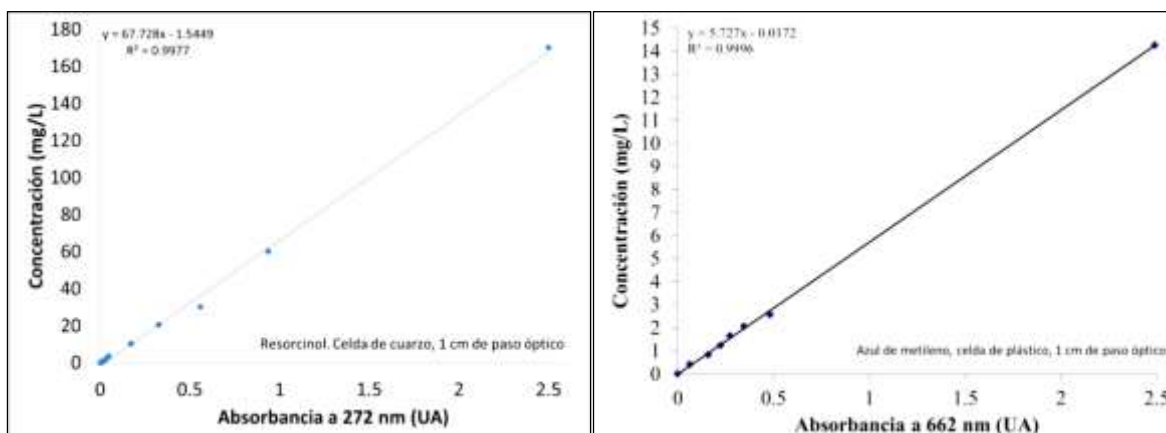


Figura 70. Curvas de calibración de Azul de Metileno y de Resorcinol acuosos a pH neutro para espectrofotometría UV – visible.

Para el Azul de Metileno no se necesitó el analizar sus subproductos de oxidación debido a que estos a su vez se eliminaron rápidamente en las reacciones fotocatalíticas y esta molécula fue un contaminante modelo para analizar el comportamiento general del catalizador. Otra situación es la del Resorcinol, contaminante orgánico seleccionado y cuyos subproductos se oxidaron lentamente y además varios de ellos absorben en el mismo intervalo de longitudes de onda. Para este caso, se trató de usar el método matricial descrito por Day y Underwood (2001) para conocer la absorbancia de cada una de las moléculas presentes de forma simultánea. Sin embargo, el traslape de las curva

de absorbancia espectral (Figura 71) es tan alto que no hay suficientes picos en los que alguna de estas moléculas absorba y las otras no.

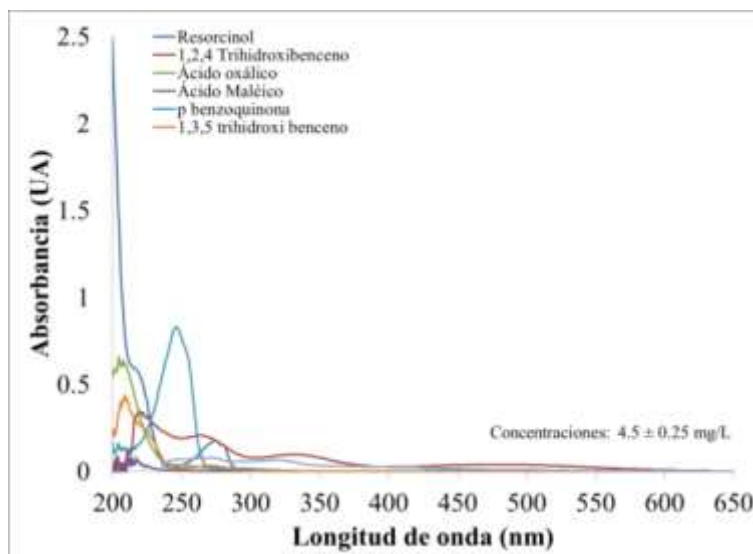


Figura 71. Absorbancias espectrales de soluciones acuosas a pH neutro de Resorcinol y sus principales subproductos de oxidación.

De esta manera, no fue posible determinar por espectrofotometría UV – vis de forma individual el Resorcinol y las moléculas intermedias y se analizaron de forma conjunta en las reacciones fotoquímicas (Sección 5.8).

### 5.7 Irradiancia Ultravioleta A: Selección de fuentes, medición y caracterización y modelado

El radiómetro para irradiancia UVA (290 - 385 nm) proporciona datos de Irradiancia Global sobre una superficie horizontal (Quiñones–Juárez, 2013). Si bien una cantidad importante de los experimentos de fotoquímica solar fueron realizados en reactores tipo balsa horizontales, varias pruebas fueron efectuadas en los reactores fotocatalíticos solares energéticamente autónomos inclinados  $19^\circ$  con respecto a la horizontal y orientados hacia el sur geográfico. Esta situación hace necesario el valor de la irradiancia UVA incidente sobre estos reactores inclinados a partir de las mediciones disponibles.

Para estimar las irradiancias UVA sobre las superficies inclinadas de los reactores se consideró que las componentes directa y difusa de esta radiación solar pueden estimarse mediante el uso de Índice de transparencia atmosférica ( $K_t$  ó  $K_{Gd,m}$ ) con diversas correlaciones. Con base en el trabajo de Blanco (2003), quien también pone de manifiesto que lo común en radiometría es disponer irradiancias UVA sobre superficies horizontales. Dado que frecuentemente los reactores

fotocatalíticos se instalan con cierta inclinación sobre el suelo, es necesario el estimar la irradiancia que reciben los reactores a partir de la información existente.

El Índice  $K_{Gd,m}$  se define como:

$$K_{Gdm} = \frac{I_{gh}}{I_{oh}} \approx \frac{G_{gh}}{G_{oh}} \quad (101)$$

Donde  $I_{gh}$  y  $I_{oh}$  son las insolaciones globales diarias sobre el plano horizontal y extraterrestre, respectivamente.

**Para el presente caso, se hace la consideración de usar las irradiancias ultravioleta  $G_{gh}$  y  $G_{oh}$  para intervalos de cinco minutos en lugar de la insolación ultravioleta, con fundamento de que el resultado de integrar la irradiancia en ese intervalo con respecto al tiempo se podría aproximar al usar la diferencia de tiempos en lugar de su diferencial, con lo que se cancelarían al insertarlas en la división presentada en la expresión 101.**

Con base en el uso de ( $K_{Gd,m}$ ) una opción es la ecuación de 1.26 del trabajo de Blanco (2003) para estimar la irradiancia UVA difusa sobre el plano horizontal ( $G_{dh}$ ) a partir de la global sobre el mismo plano:

$$\frac{G_{dh}}{G_{gh}} = 1 - 1.13 * K_{Gdm} \quad (102)$$

Para estimar la radiación (irradiancia en este caso) difusa sobre una superficie inclinada un ángulo  $\beta$  sobre la horizontal hay varias expresiones. Una de ellas es la basada en el modelo anisotrópico (Hay y Hanson, 1985):

$$G_{d\beta} = (G_{gh} - G_{dh}) * \frac{R_{d\beta h}}{G_{oh}} + 0.5 * (1 - \cos(\beta)) * \left[ 1 - \frac{G_{gh} - G_{dh}}{G_{oh}} \right] \quad (103)$$

Donde  $R_{d\beta h}$  es la irradiancia reflejada del entorno o suelo y expresada por:

$$R_{d\beta h} = 0.5 * G_{gh} * \rho * (1 - \cos(\beta)) \quad (104)$$

Típicamente, para suelo de concreto o pasto, el coeficiente de albedo  $\rho$  oscila entre 0.2 y 0.3 (Blanco, 2003; Duffie, 1991; Yogi *et al.* (1999).

Otro modelo a considerar es el de Collares – Pereira (Blanco, 2003):

$$\frac{G_{dh}}{G_{gh}} = 1.188 - 2.272 * K_{Gdm}^2 + \lambda K_{Gdm}^3 + 14.648 * K_{Gdm}^4 \quad (105)$$

$$\lambda = \begin{cases} -21.856 & \text{si } 0.17 \leq K_{Gdm} < 0.8 \\ 0.99 & \text{si } K_{Gdm} < 0.17 \end{cases} \quad (106)$$

Adicionalmente, se considera el modelo propuesto por López (2013) para la irradiancia global en la ciudad de Veracruz (México), también basada en el Índice de transparencia atmosférica  $K_{Gdm}$ :

$$G_{dh} = (0.89 * K_{Gdm}^3 + 0.5769 * K_{Gdm}^2 - 2.9352 * K_{Gdm} + 1.7098) * G_{gh} \quad (107)$$

Si bien en el trabajo de López (2013) se proponen expresiones para cada mes del año, se toma la de junio debido a que usa la expresión polinómica de menor grado y tiene un buen ajuste de los datos experimentales al modelo polinómico propuesto por él (expresado como su valor de  $r^2$ ).

Por otra parte, un modelo que no se basa en el Índice  $K_{Gdm}$  es el presentado por Yogi *et al* (1999):

$$G_{dh} = C * G_{bN} * (\cos(0.5 * \beta))^2 \quad (108)$$

En este caso, C y k se obtienen de la tabla 17, presentada por Threlkeld y Jordan (1958) con condiciones de Estados Unidos y al nivel del mar (sin equivalentes actualmente disponible para México).  $G_{bN}$ , la irradiancia normal global, calculada a partir de:

$$G_{bN} = C_n * G_o]_{local} * e^{\frac{-k}{\text{seno}(\alpha)}} \quad (109)$$

En esta expresión,  $G_o]_{local}$  es la irradiancia global extraterrestre sobre una superficie horizontal (se adapta para irradiancia UVA extraterrestre en este trabajo), estimada a partir de la “constante solar” corregida por la latitud, longitud y ángulo horario locales. La constante k se toma de la Tabla 17 y  $C_n$  se adopta como 1 (Yogi *et al.*, 1999).

Otra expresión para el cálculo de la irradiancia ultravioleta directa y difusa horizontales es mediante la adaptación de la correlación encontrada por Foyo – Moreno (1998) para España, la cual vincula el valor de  $k_t = K_{Gdm}$  para todo el espectro de la radiación solar y el correspondiente valor para la fracción UV (llamado  $k_{UV}$ ):

$$k_{UV} = e^{a+b*\ln(k_t)} \quad (110)$$

$$a = -0.851 + 0.433 * e^{\frac{m-0.97}{1.85}} + 0.118 * e^{\frac{m-0.97}{1.86}} \quad (111)$$



$$b = 0.610 + 0.271 * e^{\frac{m-1.05}{1.62}} \quad (112)$$

En el trabajo de Foyo – Moreno (1998) se usa el valor de  $k_{UV}$  para determinar la irradiancia ultravioleta global horizontal a partir de estimaciones de la irradiancia UVA extraterrestre para cada hora solar, con buen ajuste.

**Tabla 17. Constante de las ecuaciones 108 y 109 (Tomadas de Yogi *et al.*, 1999)**

Mes	k	C
1	0.142	0.058
2	0.144	0.060
3	0.156	0.071
4	0.18	0.097
5	0.196	0.121
6	0.205	0.134
7	0.207	0.136
8	0.201	0.122
9	0.177	0.092
10	0.16	0.073
11	0.149	0.063
12	0.142	0.057

En el presente trabajo se necesita determinar las componentes directa y difusa horizontales de la irradiancia ultravioleta, de manera que se probó el usar  $k_{UV}$  para determinar el correspondiente valor de  $k_t$  y usar este último en las expresiones 102 a 107. De esta manera, a partir de la ecuación 108 se obtiene  $k_t$  correspondiente al  $k_{UV}$  en cuestión:

$$k_t = e^{\frac{\ln(k_{UV})-a}{b}} \quad (113)$$

Por otra parte, Santos *et al.* (2011) presentan varias correlaciones para vincular los índices  $k_t$  y  $k_{UV}$  en mediciones históricas de Valladolid, España:

$$0.679 * k_t = k_{UV} \quad (114)$$

$$k_{UV} = -0.002 + 1.147 * k_t - 1.367 * k_t^2 + 0.972 * k_t^3 \quad (115)$$

$$k_{UV} = a * k_t^b; a = 0.615; b = 0.790 \quad (116)$$

Al considerar las irradiancias ultravioleta extraterrestre y a nivel del suelo, horizontales y horarias para un día determinado en la Ciudad de México, calcular con ella el Índice de transparencia y con éste directamente estimar la componente difusa de la irradiancia UVA global horizontal, se obtiene que en todos los modelos basados en  $K_{Gdm}$  se sobre-calcula dicha

componente. La posible razón es que todos esos modelos están concebidos para incluir todo el espectro de la radiación solar, cuyo reparto entre difusa y directa es diferente que en el caso de la fracción UVA del mismo espectro. Con esto, valores de  $K_{Gdm}$  cercanos a 0.22 son muy frecuentes para la componente UVA global horizontal, aun en días soleados. Al usar estos valores directamente, se obtiene que la componente difusa estimada puede llegar a ser hasta el 90% de la global horizontal, hecho que no concuerda con la realidad de la irradiancia UVA. Una alternativa que se empleó en este trabajo fue el usar el valor de  $k_{UV}$  experimental para obtener un equivalente de  $k_t$  (equivalente a  $K_{Gdm}$ ) y con este último determinar la fracción difusa de  $G_{UVA}$ , con las correlaciones correspondientes.

La estación radiométrica de la Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM (PSIIUNAM) cuenta con datos históricos de irradiancia UVA global horizontal desde 2010. Al aplicar los modelos basados en los Índices de claridad UVA de todo el espectro solar a esta información ( $k_{UV}$ ), se obtienen curvas como las presentadas en la Figura 72.

Alternativamente, Peter J. Lunde (1980) propone una forma diferente para obtener la irradiancia difusa sobre una superficie inclinada (en contraste con lo presentado en la ecuación 103):

$$G_{d\beta} = G_{dh} * \frac{1+\cos(\beta)}{2} + \rho * G_{dh} * \frac{1-\cos(\beta)}{2} \quad (117)$$

Un última posibilidad es el tomar de forma los datos presentados por Blanco (2003) de irradiancia UVA directa y global horizontales y para la irradiancia UVA global horizontal y sobre un plano inclinado a  $37^\circ$ , obtener una correlación y entonces estimar las fracciones directa y difusa y/o inclinada recibidas en la Planta Solar de manera semi – empírica. Sus datos se presentan en la Figura 73.

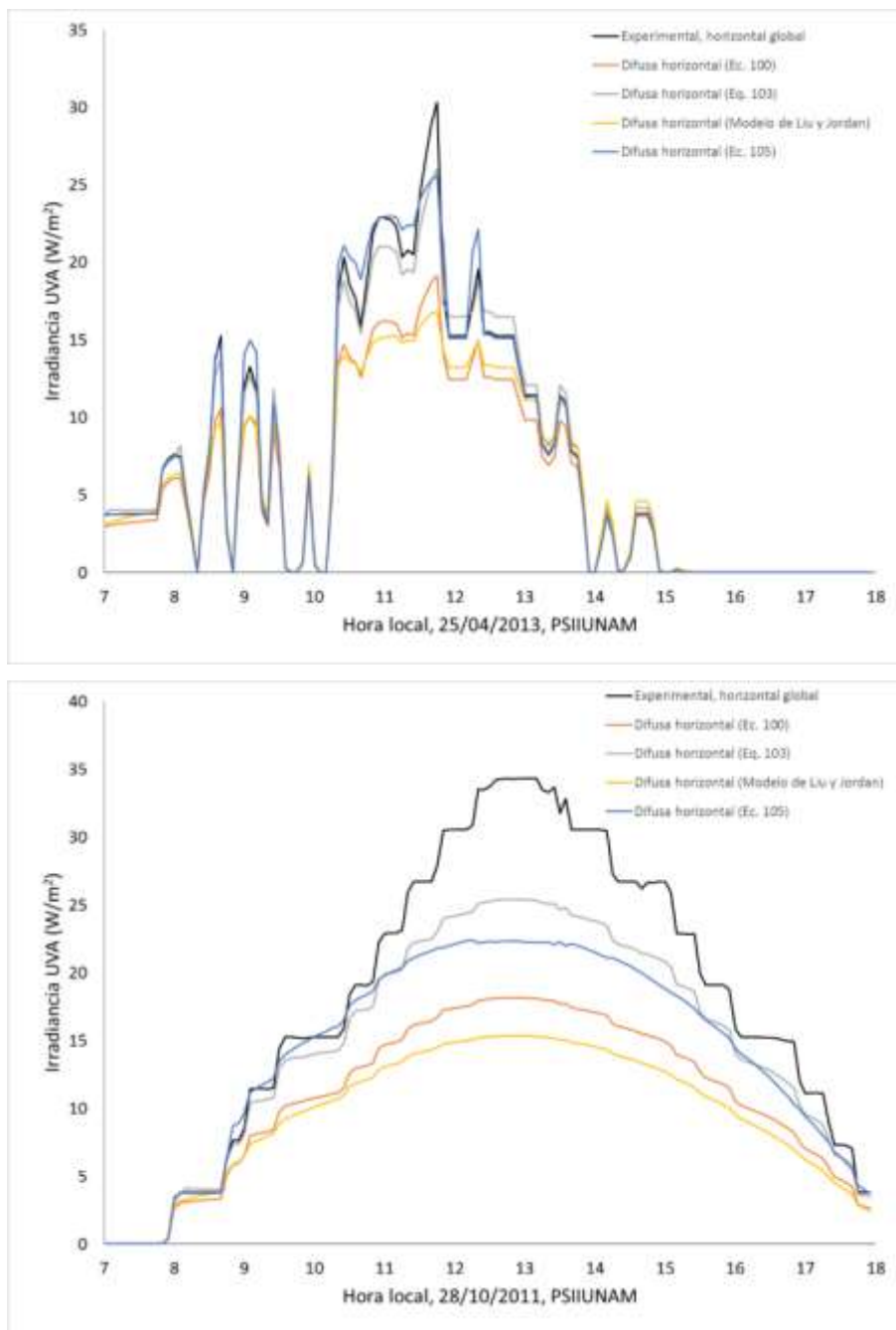


Figura 72. Estimación de la irradiancia UVA difusa horizontal a partir de la global horizontal con varios modelos basados en  $k_t = K_{Gdm}$  calculado con irradiancias UVA para la PSIUNAM.

Con base en la Figura 73 se aprecia que para Almería, España (Latitud: 37° N; clima subdesértico, mediterráneo, cálido y seco, con cielos particularmente despejados y alrededor de 200 mm de precipitación pluvial anual), como es de esperar, la componente UVA difusa no rebasa el 30% de la global horizontal y que al inclinar una superficie en un ángulo igual que la latitud y orientarla hacia el sur, se tengan decrementos de hasta 30% en la irradiancia recibida en dicha

superficie en los meses más despejados (sin lluvias) y un incremento de hasta 25% en los meses sin lluvias.

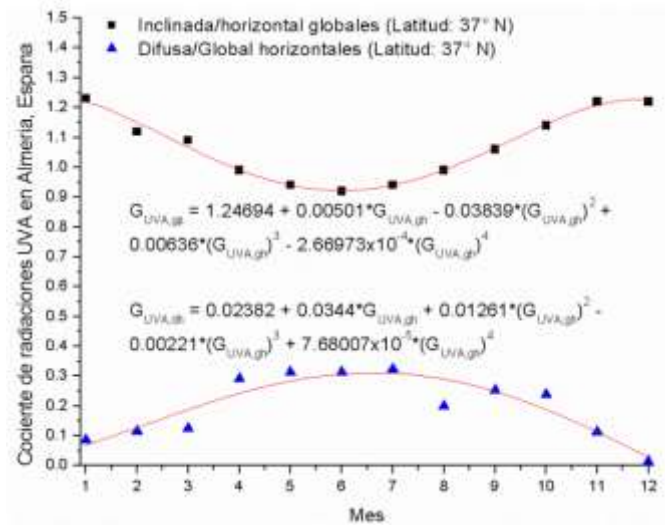


Figura 73. Relación entre las irradiancias UVA global horizontal e inclinada en la PSA (Blanco, 2003) y entre las irradiancias UV global y difusa horizontales (Navntoft *et al.*, 2011).

Al realizar mediciones experimentales de la irradiancia UVA sobre un plano horizontal y sobre un plano inclinado  $19.4^\circ$  y orientado hacia el sur, en la PSIIUNAM se compararon los posibles modelos para determinar la componente difusa horizontal y luego estimar la irradiancia sobre los reactores inclinados. De ellos, el mejor ajuste de los datos predichos con los modelos y las mediciones experimentales efectuadas en diciembre 09, 10, 13 y 16 de 2013 sobre un plano inclinado  $19.4^\circ$  (Figura 74) se obtuvo cuando se consideró:

1. El uso de la Eq. 114 para obtener  $k_t$  equivalente a partir de valores de  $k_{UV}$  experimentales.
2. El uso de la Eq. 102 para obtener la fracción UVA difusa, sustituyendo  $K_{g,m}$  por  $k_t$ .
3. Un coeficiente de albedo del suelo y pasto combinados ( $\rho$ ) igual a 0.25, sustituido en la Eq. 117.
4. La fracción UVA del espectro solar extraterrestre constante e igual que 0.067 (Duffie, 1991), aplicado a la Eq. 118 para determinar la irradiancia UVA extraterrestre horaria.
5. Irradiancia global extraterrestre en todo el espectro electromagnético expresada como recomienda Duffie (1991):

$$G_o = 1367 \left( \frac{W}{m^2} \right) * \left( 1 + 0.033 * \cos \left( \frac{360 * n}{365} * \frac{3.1416}{180^\circ} \right) \right) * \left( \cos \left( L_{loc} * \frac{3.1416}{180^\circ} \right) * \cos \left( \delta * \frac{3.1416}{180^\circ} \right) * \cos(\omega) + \sin \left( L_{loc} * \frac{3.1416}{180^\circ} \right) * \sin \left( \delta * \frac{3.1416}{180^\circ} \right) \right) \quad (118)$$

6. La fracción directa sobre la superficie horizontal es la global menos la difusa horizontales
7. La irradiancia directa sobre la superficie inclinada (reactor en este caso) se determina mediante el uso del factor  $R_b$  a partir de las Ecuaciones 19 y/o 20.

En el presente trabajo se utilizarán las expresiones descritas en los numerales 1 a 7 anteriores para estimar, a partir de la irradiancia UVA horaria horizontal, la irradiancia incidente en los reactores fotocatalíticos inclinados  $19.4^\circ$  con respecto a la horizontal y orientados hacia el sur. El coeficiente  $k_t$  es estimado con base en la Ecuación 114, pero en un futuro deberá determinarse una expresión análoga con datos experimentales de México. Los resultados se muestran en la Figura 75 para varios días de pruebas con los reactores fotocatalíticos solares inclinados.

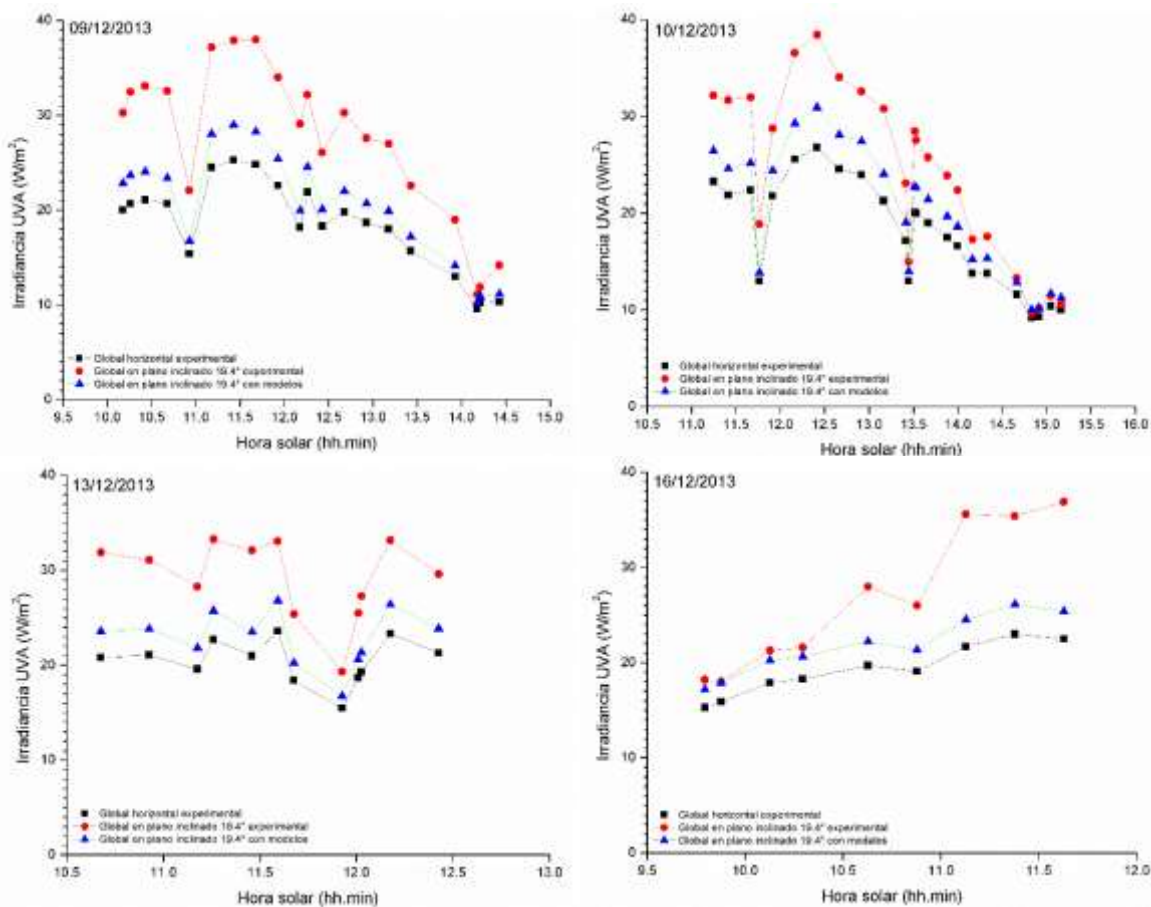


Figura 74. Ajuste de las irradiancias sobre el plano inclinado  $19.4^\circ$  experimentales y modeladas a partir de la horizontal experimental.

Los datos arrojados con la estimación de la irradiancia en el plano inclinado a  $19.4^\circ$  hecha en el presente trabajo deben usarse con precaución debido a la exactitud de los modelos empleados. En general, para otoño e invierno la estimación de la irradiancia en el plano inclinado es algo inferior que su valor real, pero para primavera y verano se considera que es ligeramente superior.

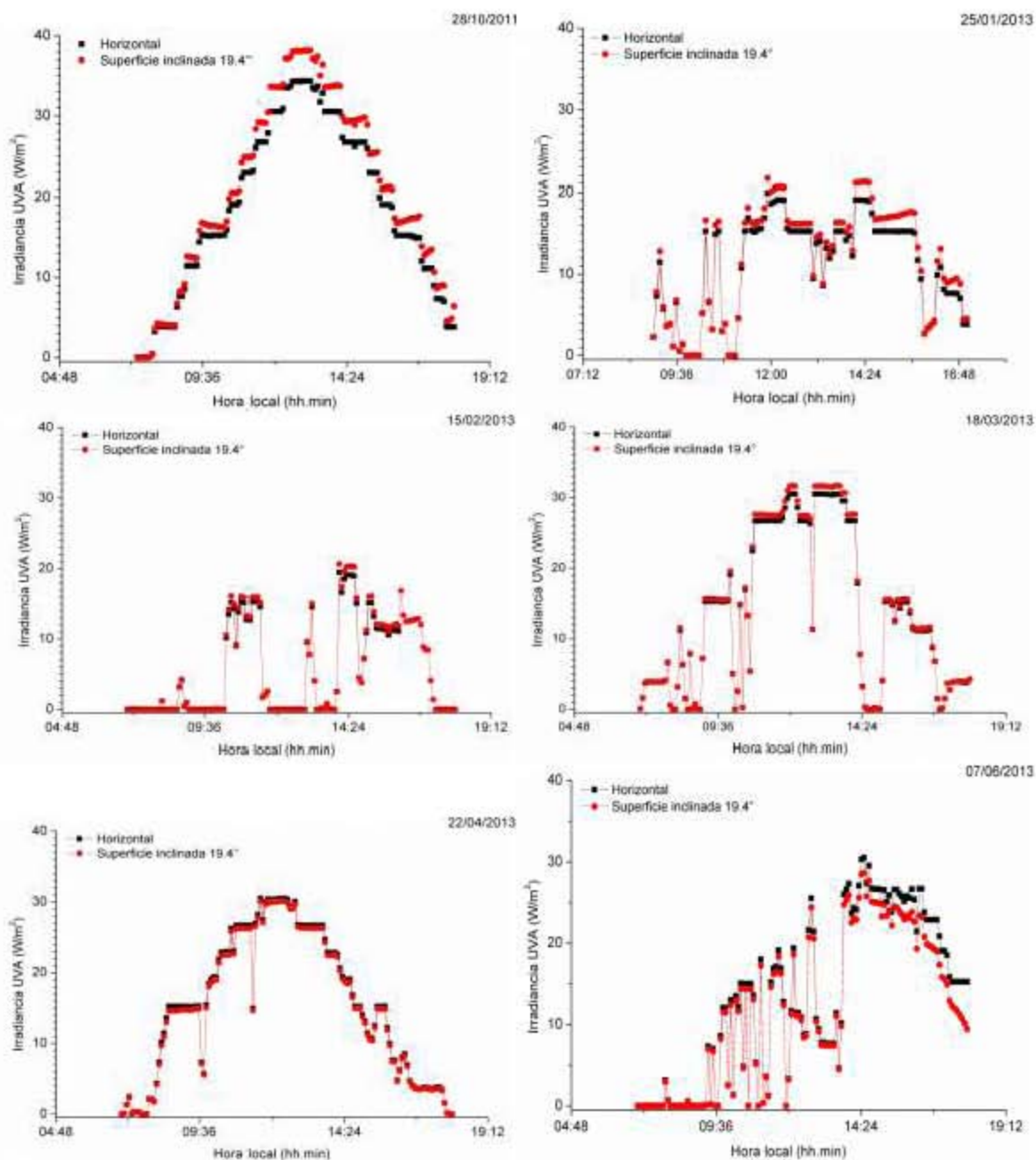


Figura 75. Estimación de la irradiancia UVA sobre la superficie de los reactores fotocatalíticos inclinados  $19.4^\circ$  y orientados hacia el sur a partir de la irradiancia UVA horizontal.

Las mediciones de irradiancia UVA horizontales e inclinadas se ajustaron al modelo sigmoideo expresado por la Ecuación 44. Se tomó como referencia horaria a las 7 am (hora local) como el tiempo  $t = 0$ . De forma resumida, en la Figura 76 se verifica el excelente ajuste de todas las mediciones radiométricas disponibles para las pruebas de fotoquímica solar efectuadas.

Al tomar como referencia la hora solar y efectuar el mismo análisis, se obtienen los mismos coeficientes de correlación y las constantes de la Ecuación 44 son similares a las obtenidas al considerar el tiempo local y no el solar debido a que las diferencias de tiempo entre las mediciones es constante (5 min).

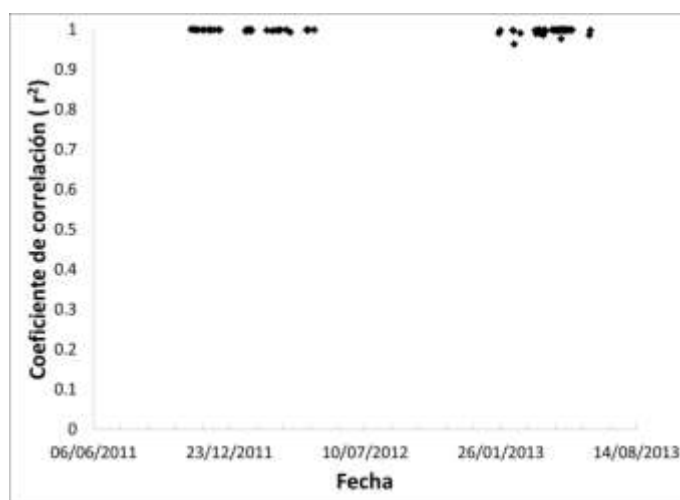


Figura 76. Ajuste de las mediciones de irradiancia UVA horizontal al modelo sigmoideo (Ecuación 44).

Por otra parte, los datos estimados de irradiancia UVA en el plano inclinado  $19.4^\circ$  se ajustan también al modelo sigmoideo de insolación o energía acumulada (descrito por la ecuación 44) con coeficientes de correlación de 0.99 en la mayoría de los casos al analizar los días de 2013 en los que se efectuaron las pruebas de oxidación fotocatalítica. Esto se presenta en la Figura 77, en conjunto con los ajustes al mismo modelo de las irradiancias en el mismo plano inclinado determinadas experimentalmente (**importante aclarar que debe hacerse un análisis a largo plazo de este ajuste de los valores experimentales de irradiancia UVA sobre superficies inclinadas con respecto a la ecuación 44**).

De verificarse este ajuste y tener bajas variaciones de las constantes de la Ecuación 44, el usar los modelos cinéticos basados en ésta daría resultados interesantes en la determinación de los parámetros cinéticos (modelo cinético de Langmuir – Hinshelwood) en reacciones de oxidación fotocatalítica solar.

Otro aspecto importante es que los datos de irradiancias horizontales usados son tanto de días soleados como de nublados y mixtos, de manera que el tener un ajuste aceptable a una expresión matemática en todos los casos es relevante. En la Figura 78 se aprecian mesetas en las curvas de insolación horaria, las cuales corresponden a las mediciones cuando el cielo estuvo nublado.

Otro punto de interés es que se tiene una buena descripción de la insolación UVA recibida en el reactor inclinado de forma independiente al horario de inicio del registro de los datos en el radiómetro (El origen corresponde a las 7:00 am en horario local, pero podría tomarse la hora solar expresada en segundos y el coeficiente de correlación sería idéntico, cambiando desde luego las constantes de la Ecuación 44).

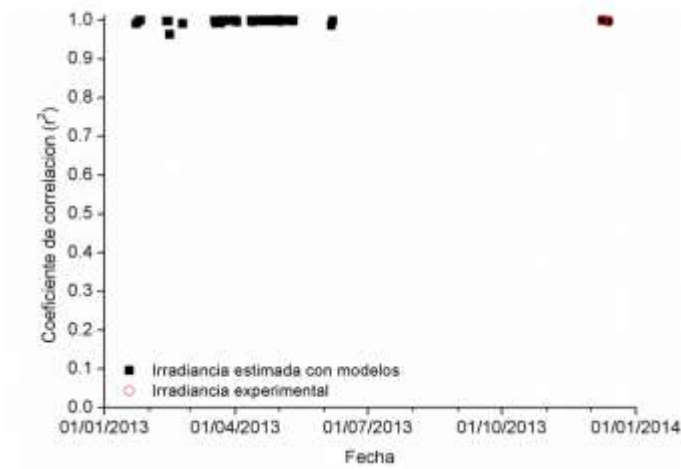


Figura 77. Ajuste de la irradiancia UVA en una superficie inclinada 19.4° al modelo sigmoideo (Ecuación 44).



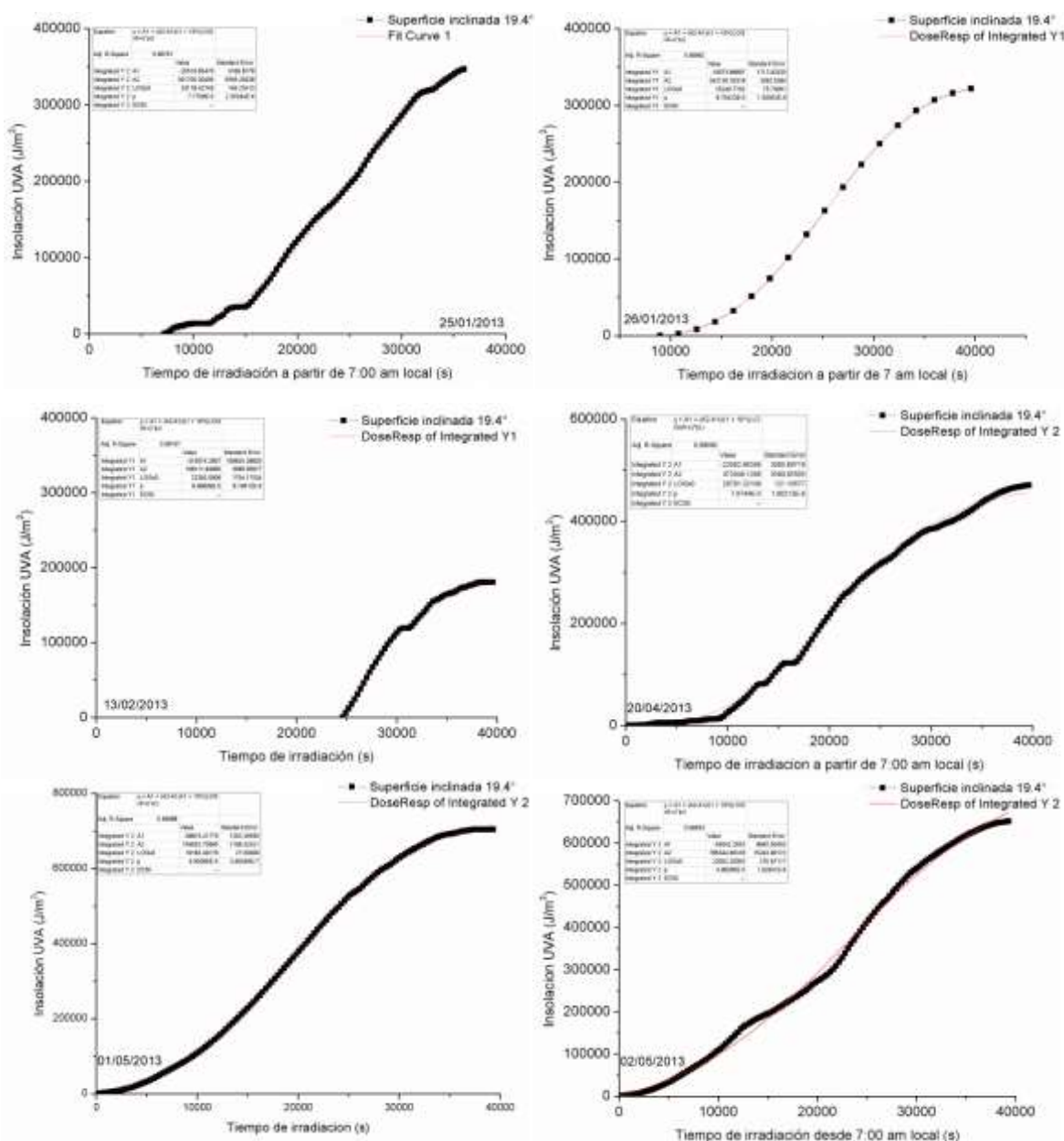


Figura 78. Insoleaciones UVA horarias sobre un plano inclinado 19.4° orientado hacia el sur en la Ciudad de México y su ajuste al modelo sigmoideo.

## 5.8 Fotoquímica y procesos relacionados

### 5.8.1 Fotoquímica con lámpara UVA de 160W. Azul de Metileno.

En las pruebas de fotoquímica con lámpara de luz negra, soluciones acuosas de Azul de Metileno con concentraciones conocidas se irradiaron con radiación UV-A proveniente de una lámpara de 160 W (UVP, modelo B100-SP,  $\lambda_{max} = 365$  nm). El montaje experimental (Figuras 24 y 29) consiste en una primera etapa de un reactor fotocatalítico de acrílico de 1 cm de espesor, forma cilíndrica, 14 cm de diámetro interno y altura variada, sobre el cual se colocó la lámpara y debajo

del mismo una parrilla de agitación que impulsó una barra de agitación magnética a 120 rpm; en la segunda etapa, se usó un reactor cilíndrico de acero inoxidable tipo A-304, del mismo diámetro y profundidad que el previo. Los resultados, a pH inicial neutro y sin adición de Persulfato o algún otro aceptor de electrones, se presentan en la Tabla 18. El catalizador fue el presente en el vidrio Activ de Pilkington.

Los valores de las constantes cinéticas son similares en los tres casos donde el vidrio se colocó debajo del agua (pruebas 1, 3 y 6) y es ligeramente menor cuando el vidrio estuvo encima de la solución a oxidar (experimento 4). Esto, desde el punto de vista óptico, es lo esperado ya que la reflexión especular es mayor en la cara sin catalizador y la transmitancia a través del vidrio es baja para el rango de radiación UVA; además, al colocar el vidrio encima del agua y cubrir con éste prácticamente la totalidad de la superficie del agua, se limita de manera importante la transferencia de oxígeno del aire a la solución, lo cual hace que la oxidación sea menor y que la recombinación de pares hueco-electrón sea mayor (Herrman, 2005; Gerischer, 1991; Gerischer y Heller, 1995).

**Tabla 18. Resumen de experimentos típicos de oxidación fotocatalítica de Azul de Metileno con lámpara UVA de 160W y vidrios Activ**

Prueba	Condiciones	$k_{app}$ (minuto <sup>-1</sup> )
1	Co = 16.67 mg/L; Vo = 100 mL; vidrio con catalizador bajo el agua, agitación: 120 rpm. Enfriamiento: aire. Lámpara a 18.5 cm del fondo.	1.214x10 <sup>-3</sup>
3	Co = 3.05 mg/L; Vo = 200 mL; vidrio con catalizador en el fondo del reactor; agitación: 120 rpm. Enfriamiento: aire. Lámpara a 18.5 cm del fondo.	1.392x10 <sup>-3</sup>
4	Co = 3.02 mg/L; Vo = 270 mL; vidrio con catalizador sobre el agua; agitación: 120 rpm. Enfriamiento: aire. Lámpara a 10.5 cm del fondo	8.640x10 <sup>-4</sup>
6	Co = 4.24 mg/L; Vo = 203.5 mL; vidrio con catalizador bajo el agua; agitación: 120 rpm. Enfriamiento: Aire y baño de agua. Lámpara a 15 cm del fondo del reactor.	1.010x10 <sup>-3</sup>

Si se compara las constantes obtenidas en las cuatro pruebas con aquellas reportadas por Houas *et al.* (2001) en la oxidación fotocatalítica de Azul de Metileno con el catalizador en suspensión ( $C_{TiO_2} = 2.5$  g/L), se aprecia que son menores en un orden de magnitud.

Debido a que en este conjunto de pruebas la irradiancia UVA es constante, la constante cinética de pseudo primer orden se determinó con base en el tiempo y no en la energía UVA recibida, en congruencia con lo establecido en las secciones 3.7.1 y 3.7.2.1.

Típicamente, la reacción de oxidación fotocatalítica se ajustó a una cinética de pseudo primer orden con base en el tiempo de reacción (lo haría con el mismo ajuste a la dosis de energía UVA debido a que la irradiancia fue constante), tal como se presenta en la Figura 79.

En la Tabla 19 se presenta el resumen de las pruebas de oxidación fotocatalítica de Azul de Metileno con la irradiancia proveniente de la lámpara UVA de 160, el uso de vidrios Activ con  $\text{TiO}_2$  como catalizador inmovilizado y con la adición de Persulfato de sodio (PS) como aceptor de electrones y fuente extra de radicales  $\cdot\text{OH}$ .

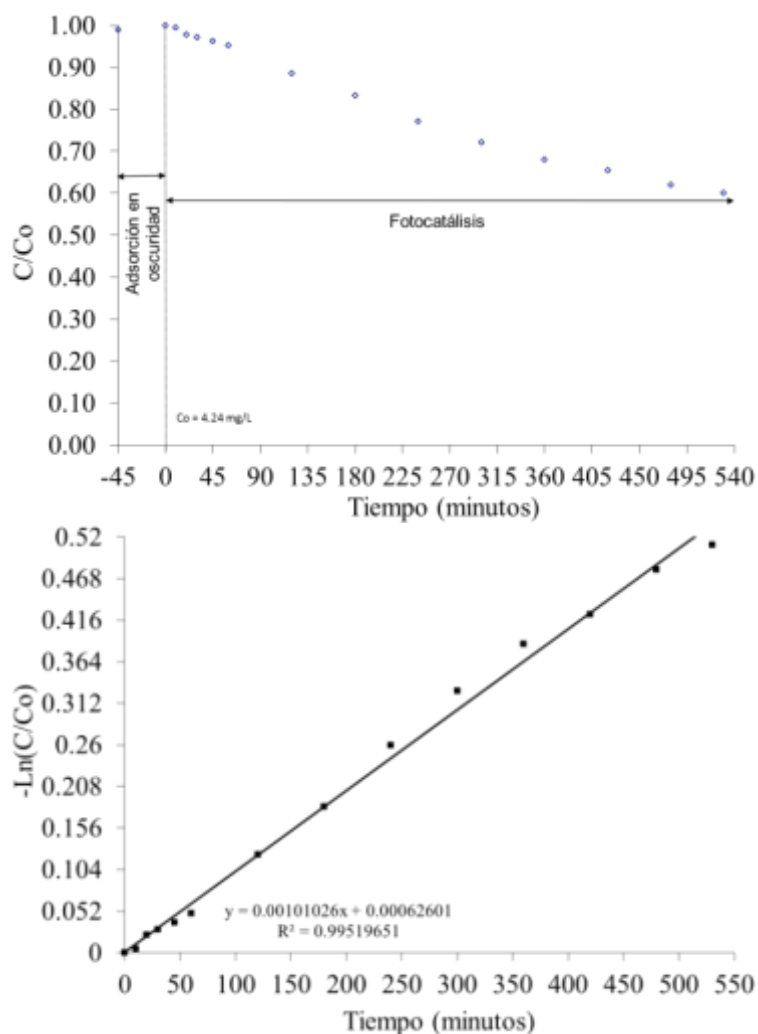


Figura 79. Comportamiento típico de las oxidaciones fotocatalíticas de Azul de Metileno con vidrios Activ y lámpara UVA de 160 W, sin Persulfato y a pH neutro.

Para el rango de concentraciones empleadas, se determinó que la oxidación fotocatalítica de Azul de Metileno se ajusta a una cinética del tipo Langmuir-Hinshelwood, aproximándose a una de pseudo primer orden con respecto a la concentración inicial del sustrato para el caso donde el oxidante fue el oxígeno inicialmente disuelto en el agua. La fotólisis no fue importante (Figura 80).

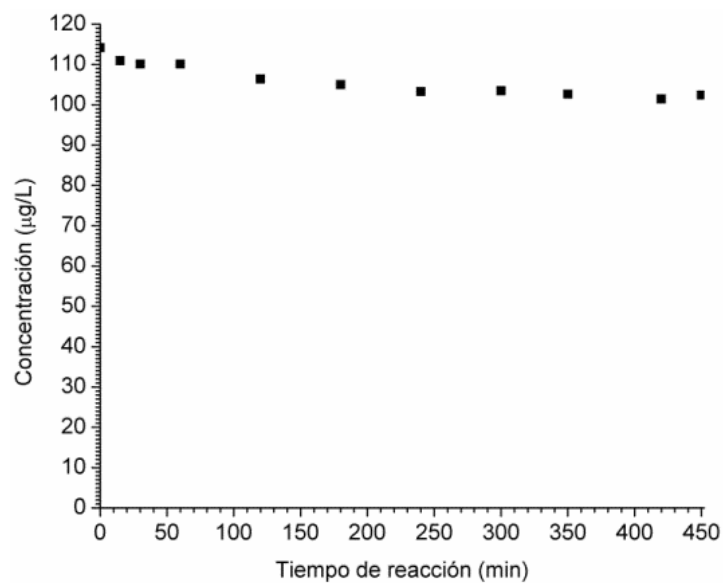


Figura 80. Fotólisis de Azul de Metileno acuoso a pH neutro bajo irradiancia UVA de lámpara

La constante cinética no varió con la concentración inicial de Azul de Metileno de manera importante. Sin embargo, la masa degradada por unidad de área si fue proporcional a la concentración inicial del colorante, lo cual es congruente con lo establecido por Herrmann (2005) y confirman que la oxidación fotocatalítica del Azul de Metileno sigue una cinética de pseudo primer orden con respecto al colorante (Figura 81), ya que al incrementar la concentración inicial del sustrato (Azul de Metileno), aumenta la tasa de reacción.

**Tabla 19. Fotoquímica de Azul de Metileno acuoso a pH neutro bajo irradiancia UVA de lámpara en reactor discontinuo tipo balsa**

Prueba	C <sub>o</sub> , µg/L	PS <sub>o</sub> , mM	PS <sub>o</sub> /MBo, miles	K <sub>app</sub> , min <sup>-1</sup>
A (Fotocatálisis con TiO <sub>2</sub> de Activ)	206.150	0.000	0.000	0.000953
B (Fotocatálisis con TiO <sub>2</sub> de Activ)	150.980	0.607	1.289	0.003790
C (Fotocatálisis con TiO <sub>2</sub> de Activ)	155.940	1.289	2.652	0.004510
D (Fotocatálisis con TiO <sub>2</sub> de Activ)	155.190	1.988	4.142	0.007990
E (Fotocatálisis con TiO <sub>2</sub> de Activ)	159.210	2.571	5.182	0.009122
F (Fotocatálisis con TiO <sub>2</sub> de Activ)	167.540	3.121	5.977	0.012320
G (Fotocatálisis con TiO <sub>2</sub> de Activ)	154.630	5.159	10.705	0.019800
H (Fotocatálisis con TiO <sub>2</sub> de Activ)	152.850	17.092	35.880	0.041060
I (Fotocatálisis con TiO <sub>2</sub> de Activ)	395.490	9.149	7.423	0.014682
J (Fotocatálisis con TiO <sub>2</sub> de Activ)	527.040	0.000	0.000	0.000697
K (Fotocatálisis con TiO <sub>2</sub> de Activ)	283.009	0.000	0.000	0.000704
L (Fotocatálisis con TiO <sub>2</sub> de Activ)	109.470	0.000	0.000	0.000824
M (Fotocatálisis con TiO <sub>2</sub> de Activ)	210.732	0.000	0.000	0.000632
N (Fotocatálisis con TiO <sub>2</sub> de Activ)	4,240.824	0.000	0.000	0.001010
O (Fotocatálisis con TiO <sub>2</sub> de Activ)	3,020.000	0.000	0.000	0.000900
P (Sólo oxidante, PS)	143.880	6.320	14.087	-
Q (Oxidante (PS) e irradiancia UVA, sin TiO <sub>2</sub> )	139.570	6.370	13.635	-
R (Solo irradiancia UVA, fotolisis)	114.140	0.000	0.000	-

Por otra parte, las pruebas en las que se adicionó Persulfato de sodio mostraron una mayor rapidez de oxidación de contaminantes que aquellas en las que no se adicionó. Se nota que, a mayor concentración inicial del Persulfato, más alta tasa de oxidación del contaminante modelo (Figura 82).

Al representar el valor de la constante cinética K<sub>app</sub> (y) con respecto al cociente de las moles iniciales de Azul de Metileno divididas por las moles iniciales del Persulfato (x) se nota un comportamiento exponencial que puede ajustarse a una expresión de decaimiento exponencial del tipo

$$y = y_o + A \cdot e^{R_o \cdot x} \quad (119)$$

Para los datos obtenidos en estas pruebas,  $y_o = 0.05355$ ;  $A = -0.05325$  y  $R_o = 0.04065$ , con un valor  $r^2 = 0.99368$ .

Lo anterior se muestra en la Figura 84.

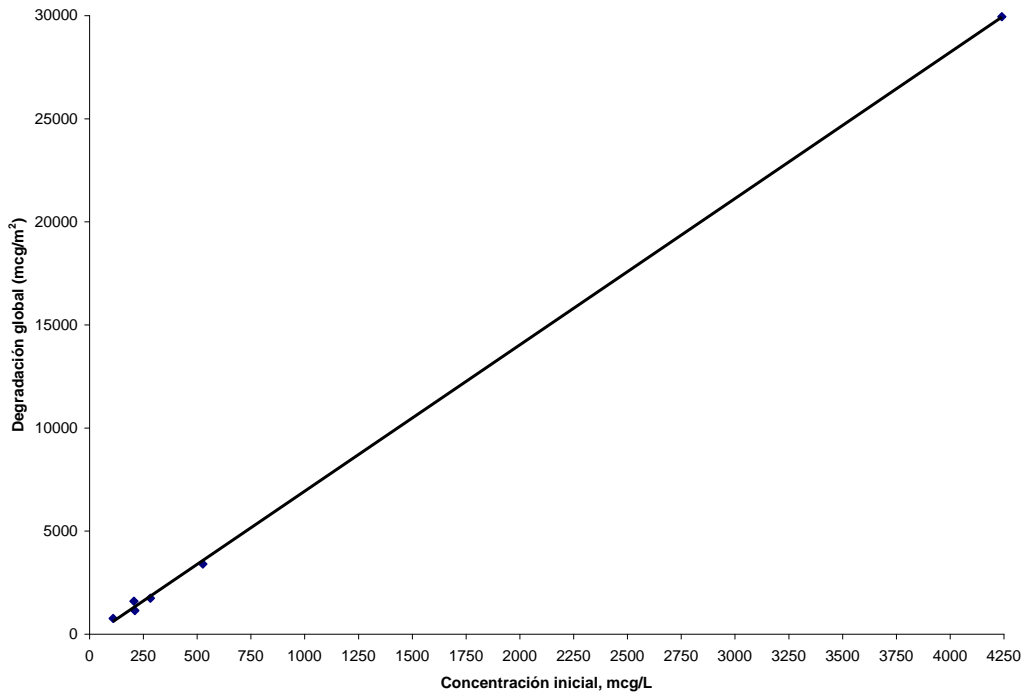


Figura 81. Variación de la masa oxidada por unidad de área con respecto a la concentración inicial para un mismo tiempo de reacción (sin adición de Persulfato de sodio)

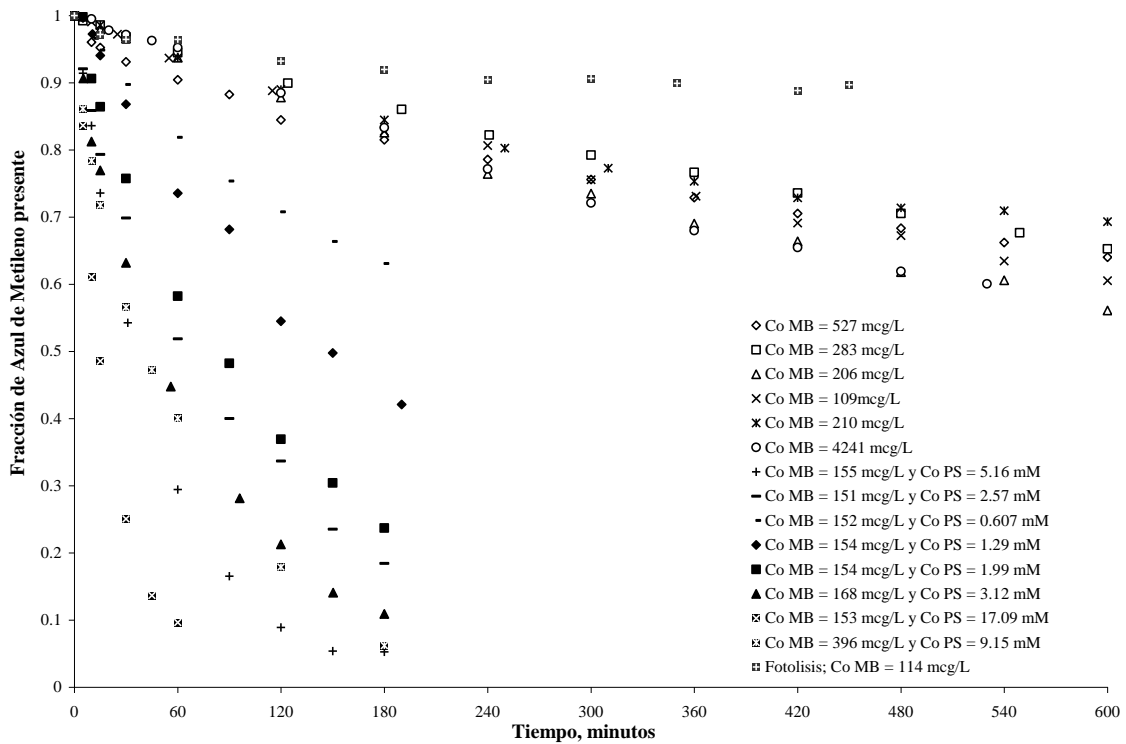


Figura 82. Oxidación fotocatalítica de Azul de Metileno.

El hecho de que la constante cinética tenga una dependencia exponencial con respecto al cociente molar es importante desde el punto de vista operacional, pues, una vez que se construya una serie de curvas similares a la Figura 83, con diferentes concentraciones iniciales de Azul de Metileno y, para cada una de ellas, se encuentre el punto de inflexión que corresponderá a un valor óptimo en el cociente molar, se podrá tener una guía heurística del rango de cocientes molares en que conviene operar un reactor de fotocatalisis heterogénea.

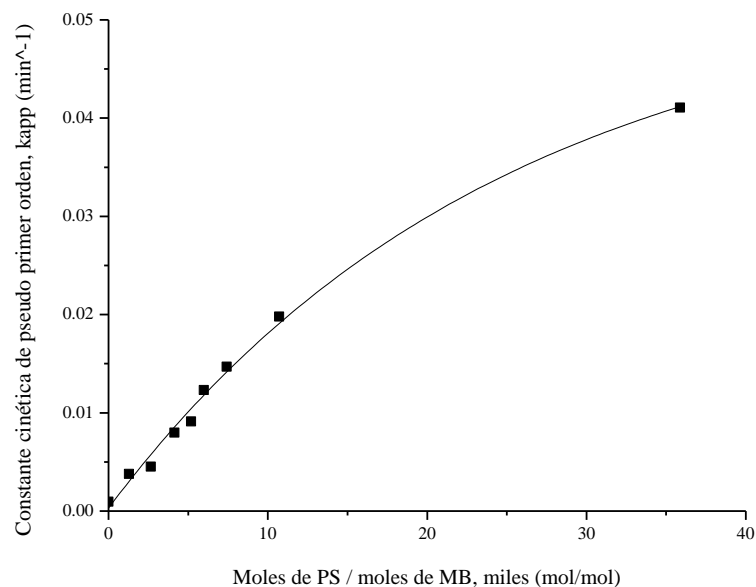


Figura 83. Dependencia de la constante cinética con la relación moles iniciales de PS/moles iniciales de MB.

Por otra parte, en el caso de las **películas desarrolladas por el método sol – gel** sobre vidrios sódico – cálcicos, se obtuvo un comportamiento similar en cuanto al ajuste de la cinética a una de pseudo primer orden (Langmuir – Hinshelwood). Además, se determinó una dependencia lineal entre la tasa de remoción específica y la concentración inicial del contaminante, lo cual indica que la tasa de transformación está directamente ligada a la concentración inicial de sustrato y es congruente con lo establecido por algunos autores, como Herrmann (2005), que comentan que con una irradiancia fija y no muy alta y una masa de catalizador dada, hay un incremento en la constante cinética (y, con ello, en la tasa de transformación de contaminantes) conforme su propia concentración se incrementa. Esto se muestra en la Figura 84. Por otra parte, la información de las pruebas en las que se conservó el pH fijo y neutro (pH natural, 7.8) permite estimar las constantes cinética y de adsorción reales para la combinación sustrato-contaminante empleados. Esta determinación es de forma gráfica y se muestra en la Figura 85. De la pendiente  $m$  y la ordenada al origen  $b$ , siguiendo el método propuesto por Blanco y Malato (1996), se obtiene:

$$K = 1/(m \cdot k) = 1/(177.519) = 1.634 \times 10^{-4} \quad (120)$$

$$k = 1/b = 1/0.029 = 34.4828 \mu\text{g}/(\text{L}\cdot\text{min}) \quad (121)$$

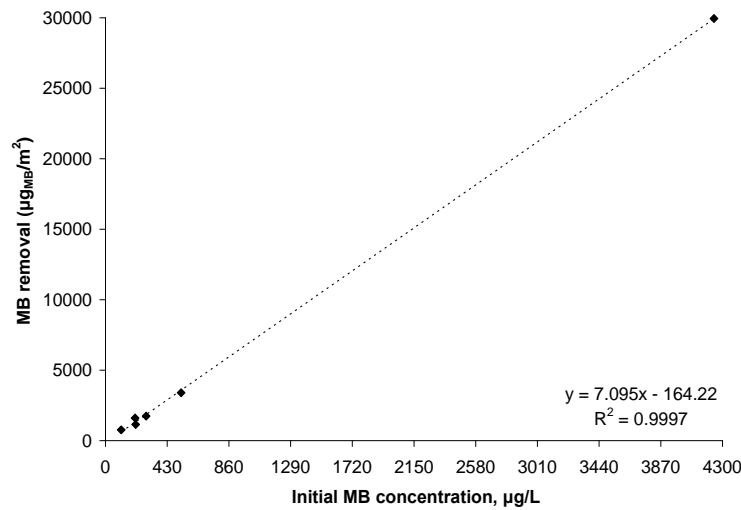


Figura 84. Oxidación fotocatalítica de Azul de Metileno. Efecto de la concentración inicial en la tasa específica de remoción. Dos capas de  $\text{TiO}_2$ .

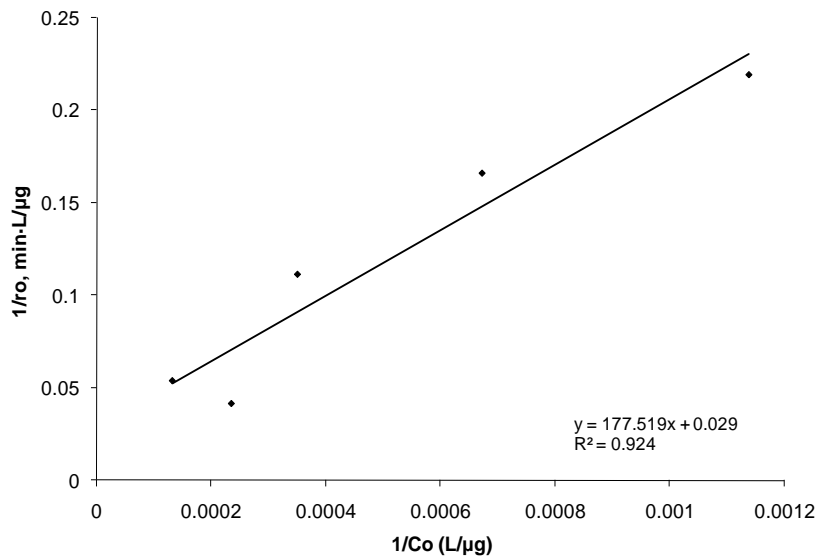


Figura 85. Oxidación fotocatalítica de Azul de Metileno. Determinación gráfica de las constantes cinética y de adsorción. Dos capas de  $\text{TiO}_2$ .

Se efectuaron también pruebas con el uso de Persulfato de sodio como agente oxidante (aceptor de electrones) y se observó un importante incremento en la eficiencia de remoción de Azul de Metileno, tal como se aprecia en la Figura 89. Se obtiene, por ejemplo, que la constante cinética de pseudo primer orden,  $k_{app}$ , para un experimento de fotocatalisis sin el uso del Persulfato de sodio, con una película de dos capas de  $\text{TiO}_2$  y a pH natural, es de  $3.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Para comparar la rapidez de reacción en este sistema, tómese en cuenta, por ejemplo, los trabajos de Houas *et al.*



(2001), en los cuales ellos reportan un valor de  $k_{app} = 2.5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  para un experimento con Azul de Metileno acuoso irradiado con una lámpara con un máximo a 340 nm y con el catalizador en suspensión; y el de Carvalho *et al.*, (2010), quienes trabajaron con Azul de Metileno acuoso con el catalizador en película y con peróxido de hidrógeno como agente oxidante, de cuyos resultados se obtiene  $k_{app} = 6.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Esta información indica que aún deben encontrarse mejores condiciones más adecuadas para efectuar la oxidación fotocatalítica de este colorante y tener una cinética más rápida, aunque la degradación es ya competitiva con otros sistemas que usan al  $\text{TiO}_2$  en forma de película.

Al modificar el pH se observaron diferencias importantes: a pH ácido (pH = 2), la cinética de remoción de color fue menor que a pH natural mientras que a pH = 11, la degradación fue más rápida. Esto puede explicarse por dos procesos, posiblemente ocurriendo de manera simultánea. Por una parte, a pH básico el agua tiene mayor concentración de iones  $\text{OH}^-$  debido a la disociación del agua, los cuales pueden ser adsorbidos en mayor cantidad sobre el catalizador y convertidos a radicales  $\text{OH}\cdot$  a través de la acción del hueco (vacancia de electrón generada por un fotón que incidió sobre el catalizador).

Por otra parte, a pH mayor que el punto de cero carga del catalizador (pzc), 6.3 para  $\text{TiO}_2$  Degussa P-25 (Halman, 1996), el catalizador tiene una carga superficial negativa, la cual atrae partículas positivas. Si un contaminante tiene carga (parcial o neta) positiva, entonces será atraído con mayor fuerza hacia la superficie del  $\text{TiO}_2$ . El Azul de Metileno ( $\text{pK}_a = 3.8$  en fase metanólica y mayor que 12 en fase acuosa; Almeida *et al.*, 2004; Woislowski, 1953), está con una carga positiva en soluciones acuosas a pH neutro y tiene afinidad por la superficie del catalizador cuando ésta tiene carga negativa. Entonces, si  $\text{pH} < \text{pK}_a$  y  $\text{pH} > \text{pzc}$ , la adsorción de las moléculas de contaminante es mayor y la fotocatalisis más eficiente. Esto es congruente con los datos obtenidos en este trabajo (Figura 86).

Cuando se modificó la irradiancia sobre el reactor se observó que la remoción del colorante se afectó también, lo cual se muestra en la Figura 87. El efecto a pH ácido fue diferente que a pH básico. Esto, de acuerdo con Herrmann (2005), puede deberse a que a pH = 11.2, que es menor que el  $\text{pK}_a$  del colorante y mayor que el punto de cero carga (pzc) del catalizador, la irradiancia no fue un factor limitante en la generación de pares hueco-electrón, por lo que al variarla en un orden de magnitud no se vio un efecto importante en la remoción; por el contrario, a pH = 2, la generación de pares hueco-electrón sí se ve afectada por la irradiancia.

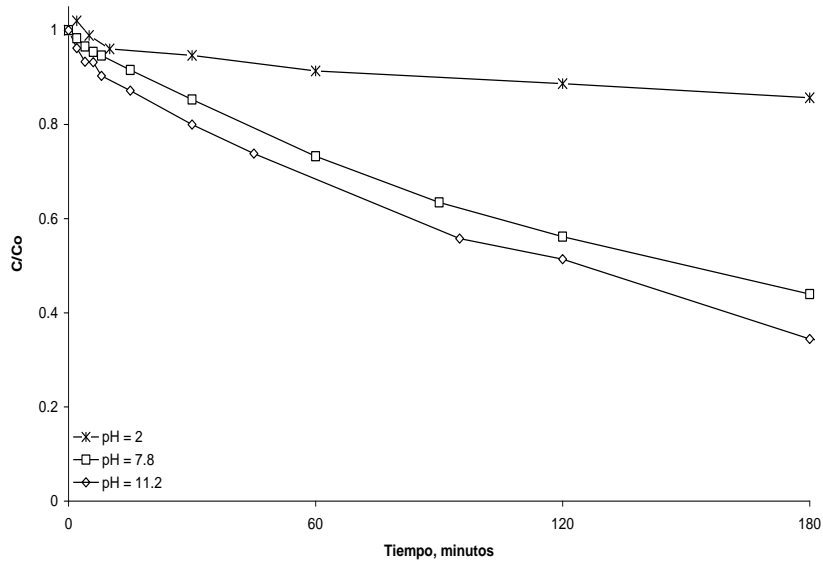


Figura 86. Efecto del pH sobre la remoción fotocatalítica de Azul de Metileno, irradiancia constante.

En las pruebas de laboratorio se obtuvo información sobre el efecto de las capas y de los procesos sobre la oxidación fotocatalítica del colorante, lo cual se muestra en la Figura 88. La fotólisis es de baja importancia en la oxidación de este colorante a todos los valores de pH probados; la fotocatalisis es más importante, con eficiencias entre 26 y 40% sin el uso de Persulfato; ya con éste como oxidante químico, la eficiencia en la remoción de color se incrementó hasta valores entre 49 y 86%, de acuerdo con el pH. En general, al incrementar el pH, se incrementó a eficiencia de oxidación (determinada como decoloración a 662 nm).

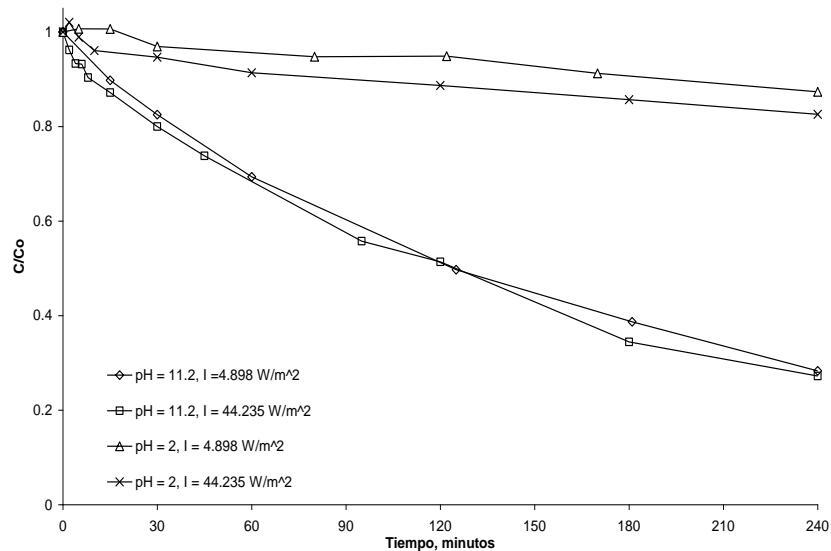


Figura 87. Efecto de la Irradiancia (350 a 400 nm) sobre la remoción fotocatalítica de Azul de Metileno a pH ácido y básico con el uso de lámpara UVA de 160 W.

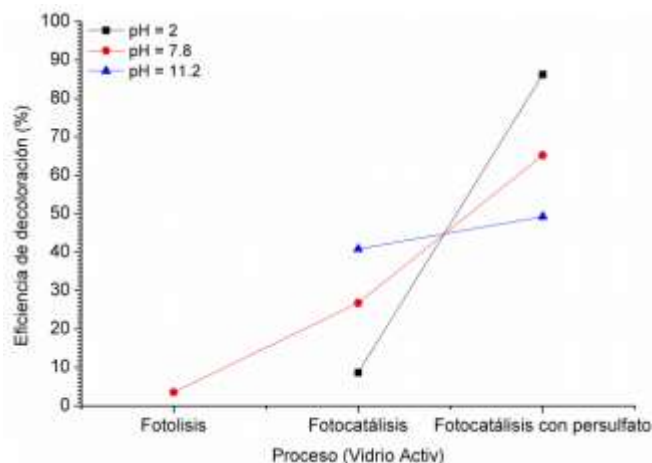


Figura 88. Oxidación fotocatalítica de Azul de Metileno con lámpara UVA 160 W. Dos horas de reacción.

Con el uso de lámparas de luz UVA el número de capas no ejerció una influencia importante sobre la eficiencia de oxidación fotocatalítica del colorante en las pruebas de laboratorio (Figura 89). Esto puede ser debido a que la cinética de reacción es dependiente de la radiación disponible y, en el caso de la lámpara usada, la irradiancia es baja (En este conjunto de estudios,  $8 \text{ W/m}^2$ ). Así, aunque se incrementó el número de capas, la reacción estuvo limitada por la energía disponible. Esto se corroboró en las oxidaciones fotocatalíticas solares.

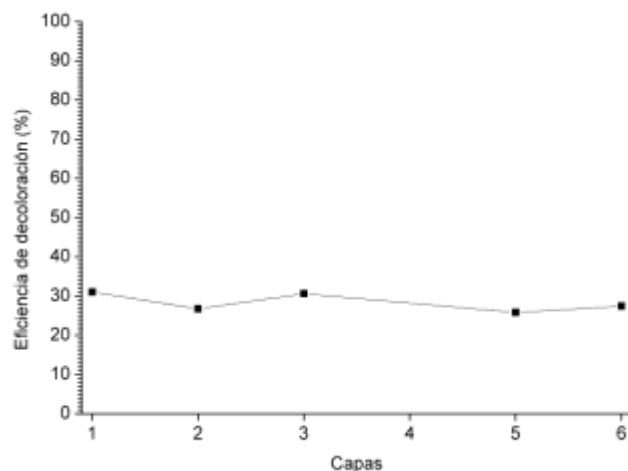


Figura 89. Comparación del número de capas de  $\text{TiO}_2$  aplicadas en la oxidación fotocatalítica de Azul de Metileno a pH natural.

### 5.8.2 Fotoquímica con lámpara UVA de 160 W. Carbamazepina.

Se realizaron solo dos pruebas de oxidación fotocatalítica de carbamazepina, debido a la necesidad de usar etanol para su disolución en agua y a que los picos de los subproductos de oxidación se traslapan con los del fármaco, dificultando el análisis por espectrofotometría UV – vis.

En la Figura 90 se presentan las absorbancias normalizadas con respecto a su valor inicial para el tiempo de reacción.

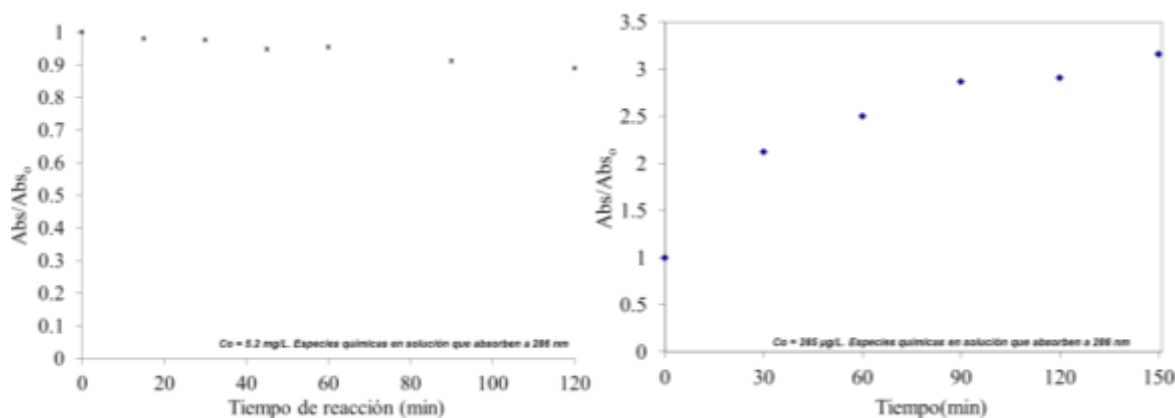


Figura 90. Absorbancias normalizadas en la oxidación fotocatalítica de carbamazepina con vidrios Activ, pH neutro y sin Persulfato.

Cuando se inició con 5.2 mg/L se logró una ligera disminución en la absorbancia de la carbamazepina y sus productos de oxidación; en tanto, al disminuir su concentración hasta 0.285 mg/L la cinética de oxidación disminuyó y lo observado es la acumulación de los productos de oxidación y el remanente del fármaco inicial. Sería entonces necesario el permitir la reacción hasta llegar al máximo de subproductos en la solución para entonces tener reducciones de su concentración global, lo cual es una opción de mayor consumo energético. En este punto se canceló el uso de carbamazepina y se exploró la opción de Resorcinol, que es muy soluble en agua y evita el uso de alcoholes para hacer al contaminante miscible con el agua.

### 5.8.3 Fotoquímica con lámpara UVA de 160 W. Resorcinol

Se realizaron pruebas preliminares de oxidación fotocatalítica de Resorcinol acuoso en el laboratorio.

El Resorcinol se sometió a las mismas condiciones que el Azul de Metileno y su comportamiento fue diferente. En general, en los experimentos efectuados con el uso de la lámpara de 160W, la absorbancia donde el contaminante absorbe más intensamente (272 nm) aumentó con respecto al tiempo de reacción para diferentes valores de pH, concentración inicial y número de capas de TiO<sub>2</sub> en la película. Por ejemplo, en la Figura 91 se muestran dos casos comparativos: Dos pruebas a pH = 10 con el uso de Persulfato de sodio como oxidante y otra al mismo pH y sin el Persulfato de sodio. En ambos casos se aprecia la formación de uno o más subproductos que

absorben intensamente a 442 nm y un incremento en la absorbancia a la longitud de onda correspondiente al pico de absorción del Resorcinol.

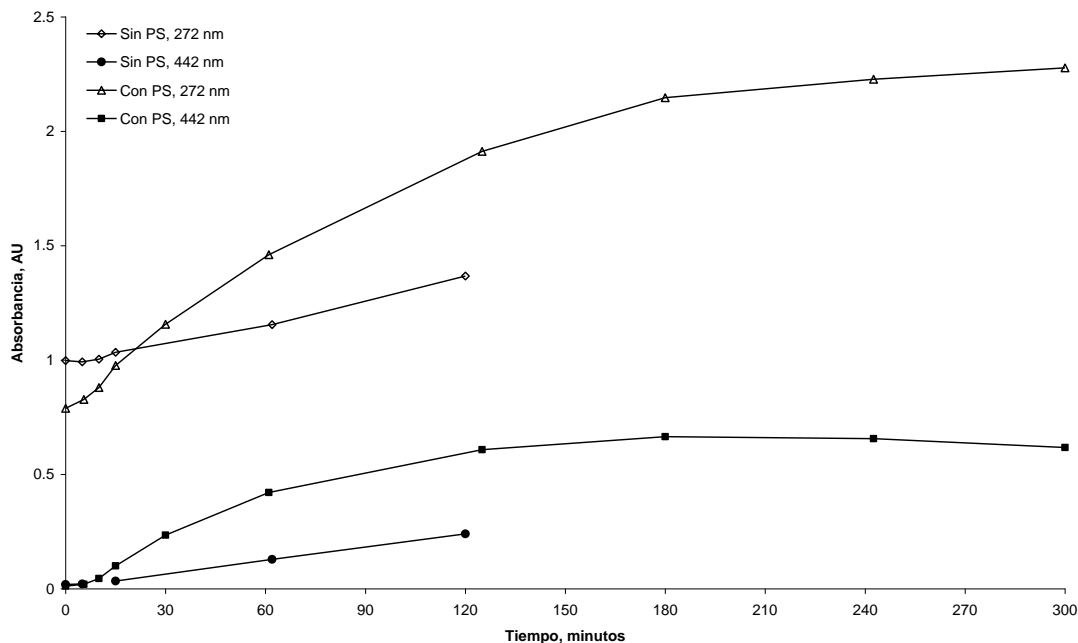


Figura 91. Oxidación fotocatalítica de Resorcinol a pH básico para dos concentraciones iniciales y el uso de Persulfato (PS).

En el caso de la prueba sin Persulfato de sodio, se observa un incremento aproximadamente lineal en las absorbancias, el cual es menor que cuando se usa Persulfato; además, es en esta última donde se aprecia que los subproductos de oxidación (442 nm) habrán de llegar a un máximo de concentración y luego disminuir al ser oxidados nuevamente. Un fenómeno similar se considera que ocurrirá con los compuestos que absorben a 272 nm. En particular, se considera que en las primeras etapas de reacción se tiene la adición de grupos OH a la molécula de Resorcinol y se formen compuestos como el 1, 2, 3 – tri-hidroxi benceno y el 1, 3, 4 - trihidrixi benceno, lo cual ha de originar el incremento en la absorbancia que se obtuvo experimentalmente ya que sus máximos de absorción son similares a los del Resorcinol. A pesar de que la potencia nominal de la lámpara es 160 W, las mediciones experimentales de la irradiancia no superan los  $10 \text{ W/m}^2$ , lo cual también incide en la tasa de oxidación de las especies orgánicas.

En la Tabla 20 se presenta un resumen de los experimentos de oxidación fotocatalítica de Resorcinol acuoso en el laboratorio.

Con la información de la Tabla 20, no es posible determinar una tendencia en la decoloración o la constante cinética con respecto al pH inicial, o la presencia de Persulfato para el Resorcinol

bajo irradiancia UVA moderada en el laboratorio. La temperatura de sinterizado sí afectó la reacción: en todas las experimentaciones con películas sinterizadas a esta temperatura (650° C), solo se observaron subproductos. En los casos de menores temperaturas se tiene remoción del Resorcinol aun sin la adición de Persulfato, aunque no siempre fue posible determinar la cinética química por la mala correlación de los datos. Esto es congruente con las fracciones de fase anatasa en las películas y el efecto de la temperatura de sinterizado sobre ellas discutido en la Sección 5.5.5.

**Tabla 20. Resumen de experimentos de oxidación fotocatalítica de Resorcinol en laboratorio con lámpara UVA de 160 W. Dos horas de reacción.**

Capas de TiO <sub>2</sub> / Temperatura de sinterizado	pH <sub>0</sub>	Co (mg/L)	Persulfato	Eficiencia de remoción a 60 min,%	K <sub>app</sub> , min <sup>-1</sup>
6, 605° C	2.36	2.24	No/Si	6.1 / Subproductos, NA	Subproductos, NA
1, 500° C	4.05	1.27	No	8	3.72 E -3
6, 605° C	8.60	2.24	No/Si	7.73/58.55	NA /7.2 E -3
6, 605° C	9.57	2.24	No	4.39	1.2 E -3
2, 650° C	9.57	2.24	No	Subproductos, NA	Subproductos, NA
2, 650° C	12.30	2.24	Si	Subproductos, NA	Subproductos, NA
2, 650° C	12.53	2.24	No	Subproductos, NA	Subproductos, NA

NA: No puede ser calculado.

#### 5.8.4 Fotoquímica con simulador solar. Azul de Metileno.

En el simulador solar Atlas Suntest XLS se usaron los reactores tipo balsa descritos en la metodología. Una primera prueba fue determinar el perfil de la adsorción de Azul de Metileno sobre los catalizadores inmovilizados, con un volumen de solución de 0.2 L. El resultado con 4 diferentes concentraciones iniciales es presentado en la Figura 92. Aquí se presentan, primero (izquierda), los perfiles obtenidos para el sistema de dos capas de TiO<sub>2</sub> a pH neutro en el que se observa un decremento en la concentración del colorante de forma que la concentración final tiende hacia un valor de equilibrio y que el permitir la adsorción por 30 min permite tener un sistema cercano al equilibrio, sobre todo con bajas concentraciones iniciales. Para una y tres capas de catalizador se obtuvieron los mismos comportamientos (no mostrado). Un punto positivo de no permitir la adsorción hasta el equilibrio es que se conserva un mayor gradiente para la transferencia de masa del seno del líquido hasta la película aun iniciada la reacción de oxidación fotocatalítica, esto en comparación de la situación de permitir el equilibrio de adsorción antes de la PCO. Además, el permitir dicho equilibrio implica tiempos mucho mayores para el tratamiento global de un agua

contaminada por este proceso fotocatalítico. Posteriormente, con los datos de adsorción se obtuvo el ajuste de las isothermas de adsorción al modelo de adsorción de Langmuir (Figura 92, derecha), donde se aprecian coeficiente de correlación aceptables, sobre todo para una y dos capas de catalizador. Con base en el modelo de Langmuir (Ec. 126), la pendiente de las gráficas de la derecha de esta Figura 92 corresponde al coeficiente de absortividad K:

$$q_e = \frac{abC_e}{1+bC_e} \quad (122)$$

De la que se obtiene la transformación a una línea recta:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{ab} + \frac{1}{a}C_e \quad (123)$$

Donde  $C_e$  es la concentración de equilibrio,  $q_e$  es la masa adsorbida del adsorbato por gramo del adsorbente al equilibrio,  $a$  y  $b$  son constantes empíricas y  $K$  es determinada como  $1/a$ .

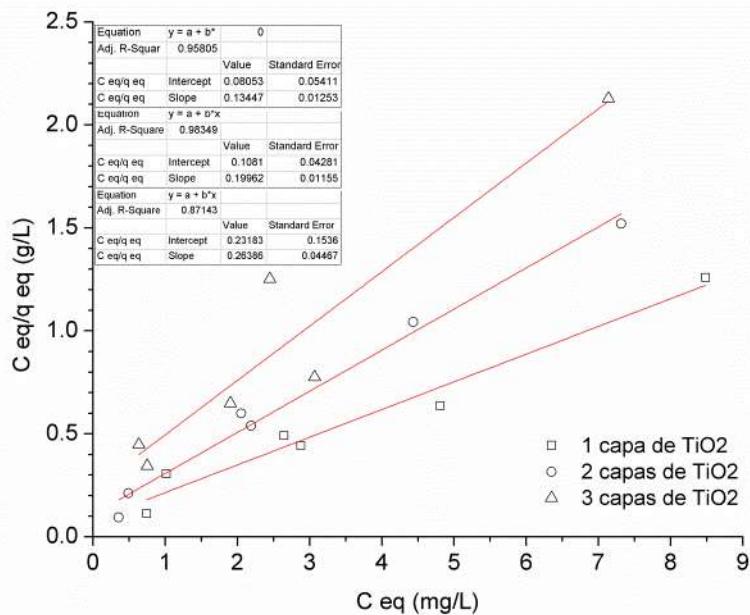
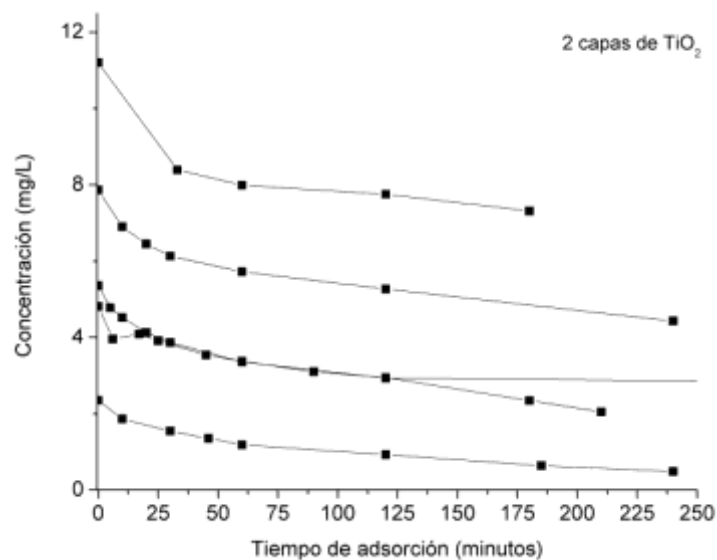


Figura 92. Adsorción de Azul de Metileno sobre  $\text{TiO}_2$  a pH neutro en reactores tipo balsa.

Con esta información, se determinaron los coeficientes de absortividad ( $K$ ), de forma que para una, dos y tres capas de catalizador sus coeficientes correspondientes son 0.135, 0.200 y 0.264  $\text{g}_{\text{TiO}_2}/\text{mg}_{\text{MB}}$ .

Posteriormente, se empleó el sistema con tres capas de  $\text{TiO}_2$  sobre vidrio plano en el mismo reactor tipo balsa para efectuar las primeras pruebas en el simulador solar con una irradiancia UVA de  $30 \text{ W/m}^2$  por 60 min. En éstas se varió la concentración inicial del colorante y la cinética de reacción obtenida se presenta en la Figura 93 (izquierda). En ella se nota que no hay una diferencia importante entre las concentraciones iniciales analizadas. La cinética se ajusta bastante bien a la de



pseudo primer orden (Figura 93, derecha) en todos los casos. En estas experiencias se analizó la cinética con base en la dosis de energía UVA recibida por el reactor ( $E_{acc}$ ) y no con base en el tiempo debido a que la irradiancia UVA se mantuvo constante a lo largo del experimento. Por otra parte, se revisó nuevamente el efecto de la temperatura de sinterizado de las películas de  $TiO_2$  sobre el desempeño de los catalizadores. Los experimentos fueron efectuados en el simulador solar con los reactores tipo balsa con películas de una capa de catalizador, dos horas de reacción y con la concentración inicial de 2 mg/L (Figura 94).

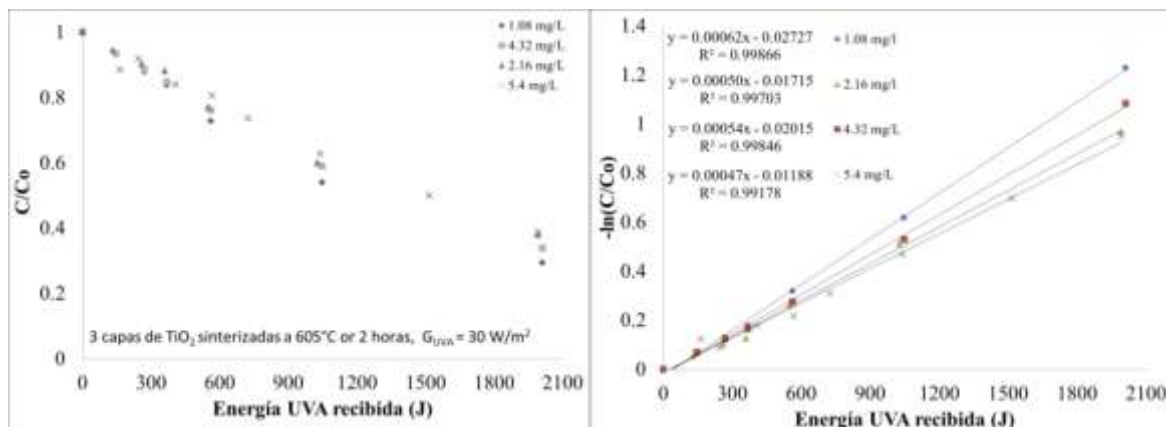


Figura 93. Oxidación fotocatalítica de Azul de Metileno a pH neutro en el simulador solar con  $30 W/m^2$  de irradiancia UVA.

En la Figura 94 (izquierda) se tiene que los ajustes a la cinética tipo Langmuir – Hinshelwood simplificada a pseudo primer orden son buenos para todas las temperaturas de sinterizado analizadas. Además, se pudo decolorar las soluciones en porcentajes mayores que 90%. No hay alguna diferencia notoria entre las eficiencias y las constantes cinéticas, aunque éstas son ligeramente mayores para las películas de 550°C. Esto de nueva cuenta es congruente con los resultados de la difracción de rayos X.

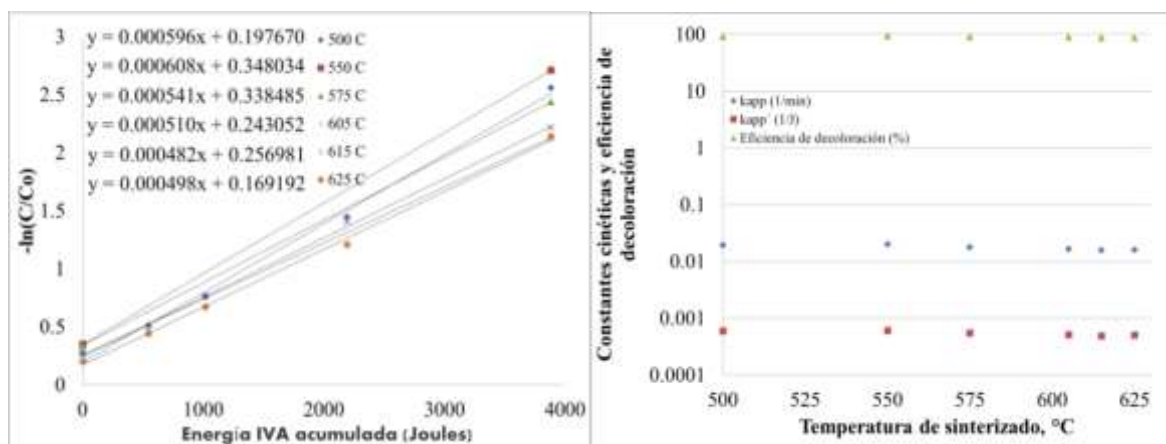


Figura 94. Decoloración de Azul de Metileno acuoso a pH neutro en el simulador solar.

Se analizó también el efecto del tiempo de sinterizado en los reactores tipo balsa en el simulador (octubre y noviembre de 2012) en el simulador solar bajo una irradiancia de  $30 \text{ W}_{\text{UVA}}/\text{m}^2$  y durante dos horas, con una solución de 2 mg/l de Azul de Metileno (Figura 95). Se aprecia un máximo tanto en la eficiencia como en la constante cinética de pseudo primer orden, basada en la energía UVA, para el caso del sinterizado por dos horas.

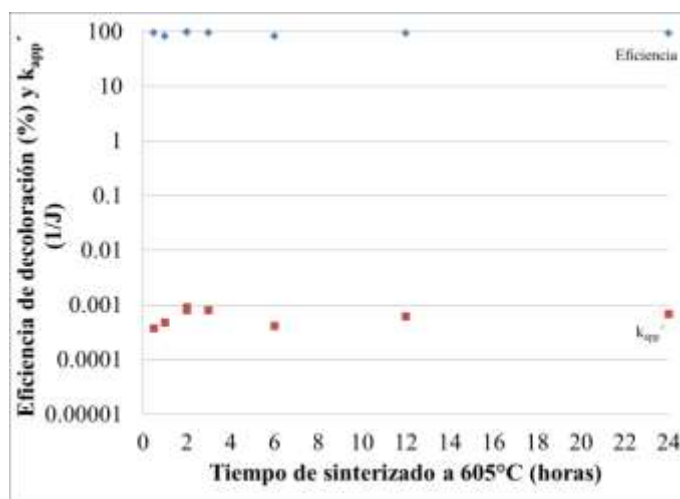


Figura 95. Efecto del tiempo de sinterizado sobre la oxidación fotocatalítica de Azul de Metileno bajo irradiancia UVA constante de  $30 \text{ W}/\text{m}^2$ .

A partir de la Figura 95 se puede concluir que ya con 30 min de sinterizado se tienen eficiencias y constantes cinéticas similares a las máximas, de forma que al sinterizar el catalizador por treinta minutos da buenos resultados y ahorra energía y tiempo en la preparación de catalizadores de  $\text{TiO}_2$ , depositados o no. Esto es también congruente con las fases anatasa y rutilo determinadas por XRD a varios tiempos de sinterizado, pues al incrementar el tiempo crece ligera y asintóticamente la fracción de anatasa en las películas (Tabla. 15).

### 5.8.5 Fotoquímica con simulador solar. Resorcinol.

Las primeras pruebas de fotoquímica con el uso del simulador solar se efectuaron en reactores horizontales tipo balsa en cuyo fondo se colocó el vidrio con la película de catalizador. El volumen inicial fue 250 mL, salvo otra cosa indicada en casos particulares.

Aquí se analizó primero la fotólisis del Resorcinol bajo una alta irradiancia UVA:  $70 \text{ W}/\text{m}^2$ . En la Figura 96 se presentan los barridos espectrales de los experimentos a pH neutro, ácido y básico. Se usó un volumen bajo (20 mL) para que la energía UVA aportada alcanzara el fondo de toda la solución en el reactor. De estas experiencias se nota que sí hay reacción de fotólisis del Resorcinol a pH neutro y que en ésta se producen especies químicas que absorben energía en el

mismo rango de longitudes de onda que lo hace el Resorcinol, además de que en el proceso se forman especies coloridas (rojas) que absorben entre 400 y 500 nm y que se aprecian a simple vista.

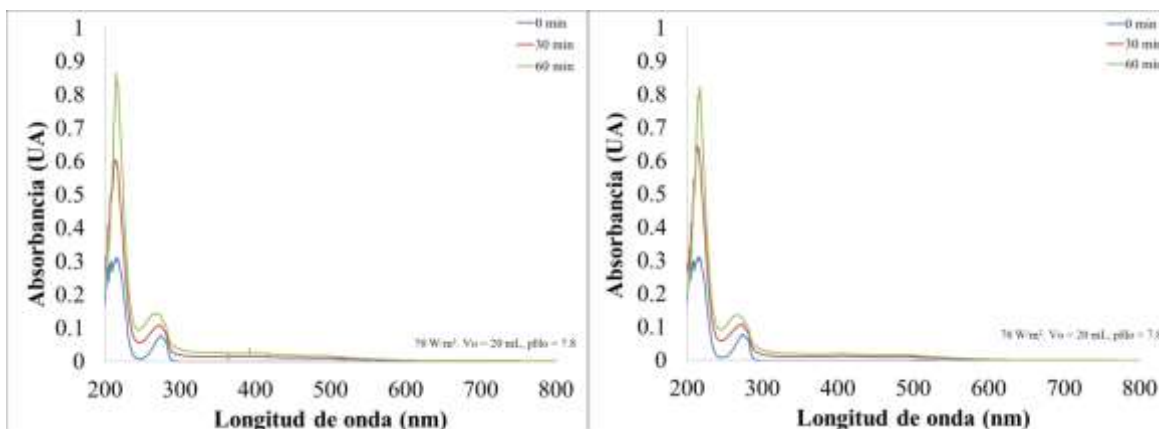


Figura 96. Fotólisis de Resorcinol acuoso en simulador solar bajo altas irradiancias en reactores tipo balsa.

Posteriormente se efectuaron pruebas de oxidación por fotocatalisis heterogénea en el mismo sistema. Se comparó primero las películas sinterizadas por dos y por doce horas, ambas con tres capas de  $\text{TiO}_2$  a  $605^\circ\text{C}$ . En el caso del uso del simulador, es indistinto el usar el tiempo de reacción o la energía UVA recibida debido a que esta última se obtiene como el producto de la irradiancia UVA (constante) y el tiempo de reacción.

En estos experimentos se aprecia que en los primeros minutos se incrementa la absorbancia en algunas longitudes de onda, lo cual corresponde a la formación de especies hidroxiladas a partir de la molécula inicial; pasado este tiempo, se tiene que estas especies hidroxiladas son oxidadas y convertidas en otras de menor peso molecular que ya no absorben en el mismo rango de longitudes de onda. Debido a este comportamiento no se analiza la cinética de reacción en este conjunto de pruebas.

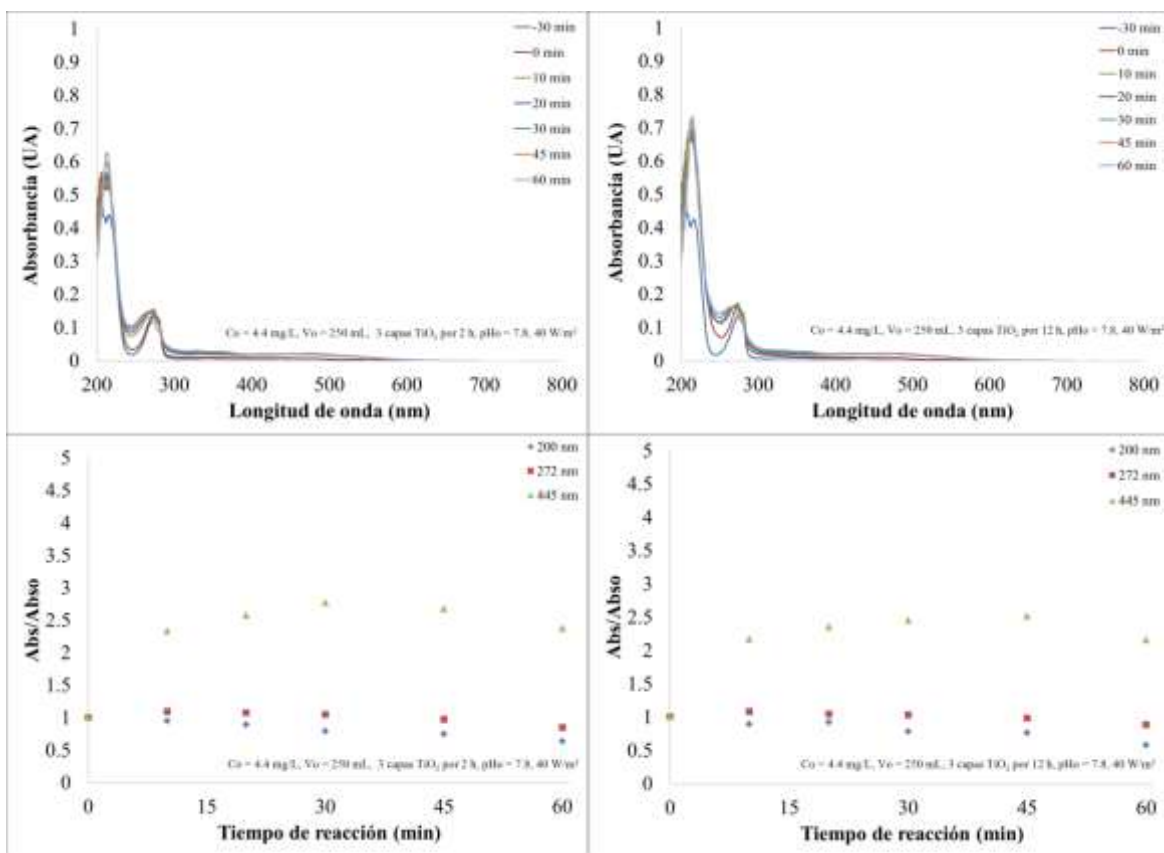


Figura 97. Oxidación fotocatalítica de Resorcinol acuoso en simulador solar. Efecto del tiempo de sinterizado.

Además, se trabajó con dos de capas de TiO<sub>2</sub> sinterizadas a 605°C por dos horas. Se realizaron pruebas en paralelo con tres vidrios con catalizador inmovilizado para el pH básico igual a 9 (Figura 98). Se trabajó también a pH neutro (7.8), con irradiancia UVA ligeramente menor que en los casos previos (30 W/m<sup>2</sup>) y durante 90 min de reacción.

En las gráficas de la Figura 98 se presenta el cociente de la absorbancia a un tiempo de reacción dado y la absorbancia inicial, para cada una de las longitudes de onda donde se presentaron picos de absorción. Si bien la diferencia en las concentraciones iniciales entre los dos valores de H no permite compararlos, sí es posible decir que en ambos casos, se formaron especies absorbentes en 200, 272 y 445 nm. Aquellas correspondientes a la primera longitud de onda fueron disminuyendo al transcurrir la reacción, mientras que las restantes, primero se incrementaron, llegaron a una concentración máxima y luego comenzaron a disminuir. Este tipo de comportamiento se da en ocasiones, pues la cinética de oxidación de los primeros intermediarios de reacción puede ser inferior que la del contaminante inicial, acumulándose un tiempo. Esto, por ejemplo, lo reporta Blanco (2003) para una mezcla de diez plaguicidas que es desintoxicada mediante fotocátalisis heterogénea (sin y con Persulfato) y mediante Foto – Fenton; en estos casos, él presenta las gráficas

de Carbono Orgánico Total (COT) y es hasta alrededor de los 90 min de reacción que inicia la reducción del COT.

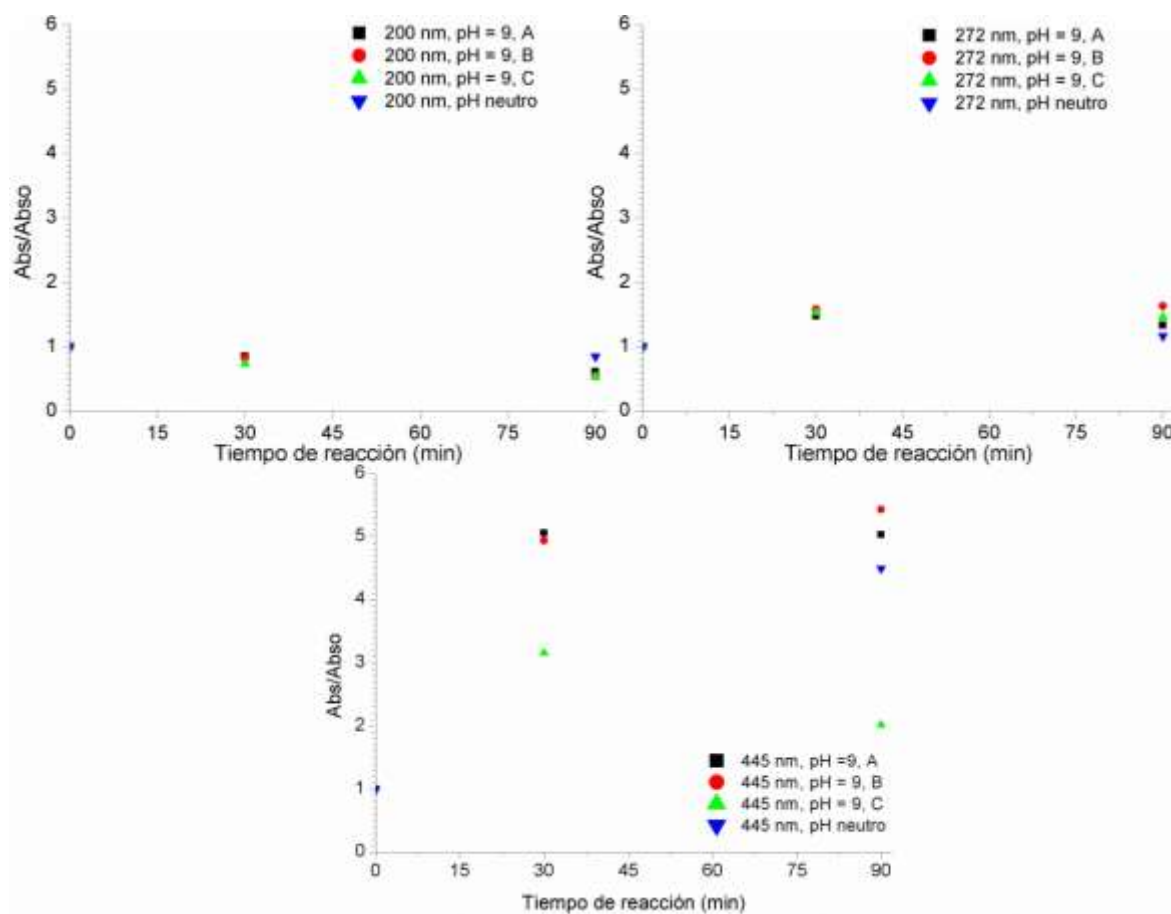


Figura 98. Oxidación fotocatalítica en reactor tipo balsa dentro del simulador solar: pH neutro y básico, dos capas de catalizador.  $C_o = 32.5$  mg/L para pH básico y  $C_o = 5.7$  mg/L para pH neutro.

Ante este panorama, se decidió realizar un experimento donde el tiempo de reacción bajo irradiación constante fuera mayor. Se trabajó entonces con una solución de 16 mg/L de Resorcinol a pH neutro y con un reactor tipo balsa con tres capas de catalizador sinterizadas a 605°C por dos horas.

En la Figura 99 se presentan los resultados. Ahí se aprecia que el comportamiento de las especies químicas absorbentes se ajusta a la cinética de Langmuir – Hinshelwood. En este caso, lo hace en dos etapas: la primera es con reacciones de formación de subproductos hidroxilados (las absorbancias aumentan) y la segunda, de oxidación y ruptura de estas especies (absorbancias decrecen). De esta forma, podría ser válido el obtener constantes cinéticas para cada una de estas etapas por separado, como se bosqueja en las líneas rectas trazadas en las gráficas de  $-\ln$

( $Abs/Abs_0$ ), siendo  $Abs$  la absorbancia de la solución en tratamiento a una longitud de onda determinada.

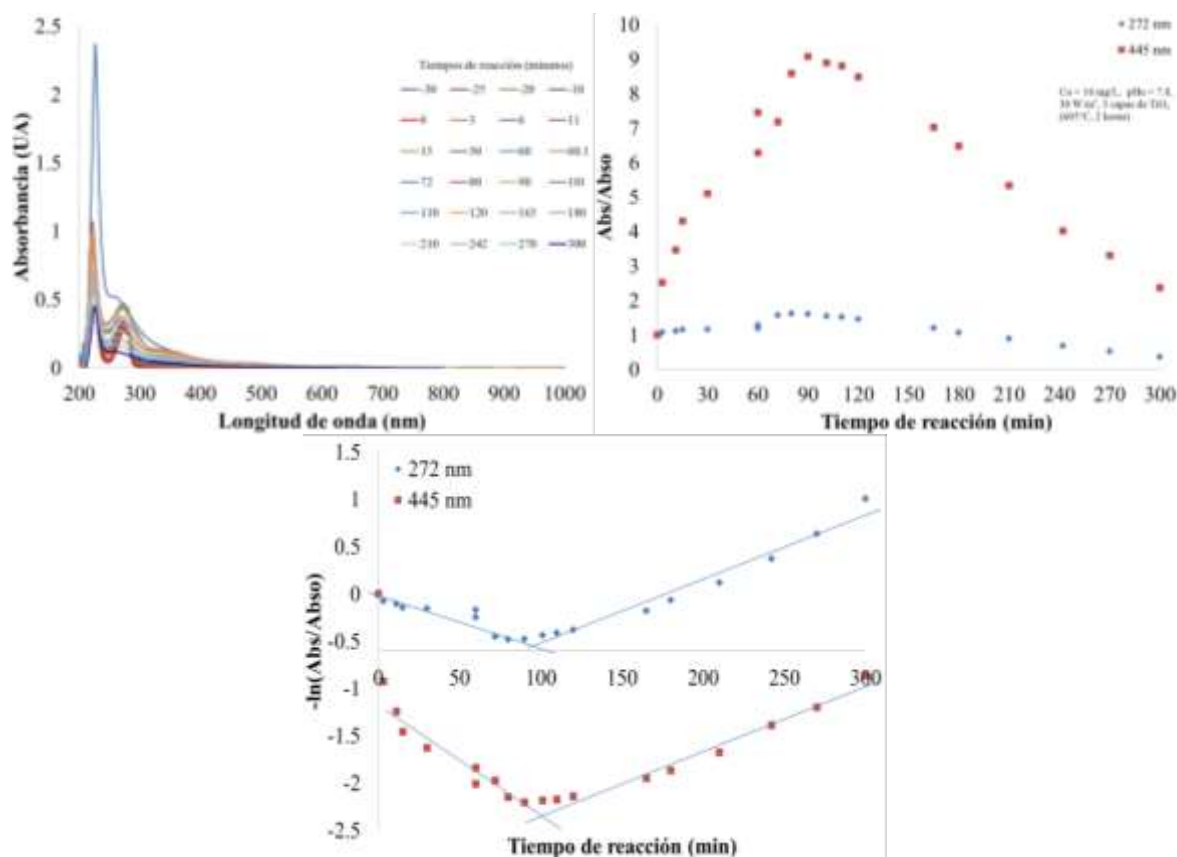


Figura 99. Oxidación fotocatalítica de Resorcinol en reactor tipo balsa dentro del simulador solar con tiempo de reacción de cinco horas. Barridos espectrales de absorbancia UV – vis (Arriba, izq.), Cociente de absorbancia con respecto a la inicial (arriba, der.) y grafica de cinética de Langmuir-Hinshelwood (pseudo primer orden; abajo).

### 5.8.6 Fotoquímica solar en reactores tipo balsa. Azul de Metileno.

Al usar el sol como fuente de radiación UVA, la tasa de reacción se incrementó y, consecuentemente, la eficiencia de decoloración también. En las pruebas con los reactores tipo balsa horizontales, se midieron irradiancias UVA solares en el rango de 14 a 30  $W_{UVA}/m^2$ , que son varias veces mayores que la producida por la lámpara de 160 W. En las Figuras 100 y 101 se presentan resultados de experimentos solares efectuados los días 31 de octubre y 3, 4, y 14 de noviembre de 2011. Éstas fueron con 100 mL a  $pH_0$  neutro (con una, dos y cinco capas de  $TiO_2$  sinterizadas a 605°C por dos horas y con películas sinterizadas a varias temperaturas por dos horas, con una sola capa de catalizador), y a pH básico (una, dos y cinco capas de  $TiO_2$  sinterizadas a 605°C por dos horas y con películas Activ).

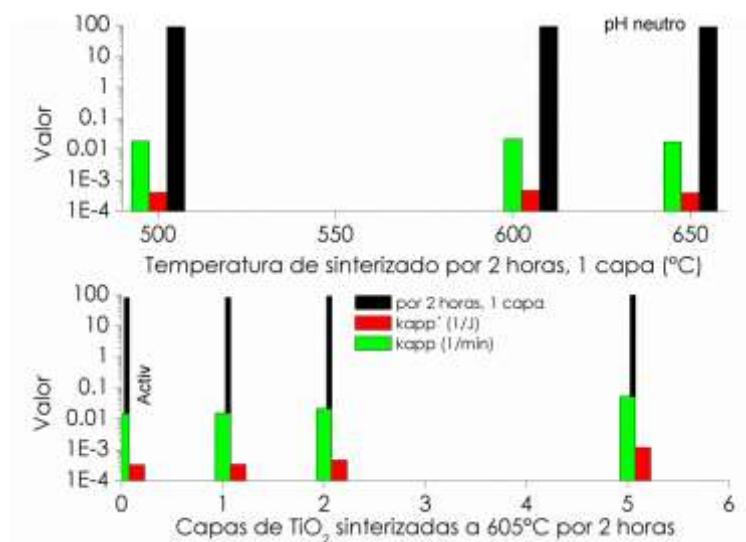


Figura 100. Efecto del número de capas (abajo) y de la temperatura de sinterizado (arriba) sobre la remoción fotocatalítica de Azul de Metileno; pruebas con irradiancia UVA solar y pH<sub>0</sub> neutral en la PSIIUNAM.

Para el pH neutro, la dependencia en las constantes cinéticas con respecto a las capas de catalizador fue directa, lo cual es semejante a la parte lineal de la relación entre la constante de pseudo primer orden y la concentración (masa) de TiO<sub>2</sub> comentada por Blanco y Malato (1996) y Herrmann (2005). Por ejemplo, para el caso de una, dos y cinco capas, las constantes  $k_{app}$  basadas en el tiempo de reacción son  $1.54 \times 10^{-2}$ ,  $2.13 \times 10^{-2}$  y  $5.27 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , respectivamente; para comparar la rapidez de reacción con estas películas gruesas se tomó como ejemplos representativos los trabajos de Houas *et al.* (2001) y el de Carvalho *et al.*, (2010). En el primero se reporta que  $k_{app} = 2.5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  para un experimento con Azul de Metileno acuoso irradiado con una lámpara con un máximo de emisión a 340 nm y con el catalizador en suspensión; en el segundo (experimentos con Azul de Metileno acuoso con el catalizador en película y con peróxido de hidrógeno como agente oxidante) se reporta que  $k_{app} = 6.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Las constantes cinéticas aquí obtenidas son bastante competitivas, e incluso superiores, que algunas de las reportadas para el uso de TiO<sub>2</sub> en suspensión. Al usar al sol como fuente de fotones UVA, se tiene que la irradiancia no es constante en el tiempo de reacción y se usa entonces la energía recibida por el reactor como base de las determinaciones cinéticas. Así, se tomaron las curvas de irradiancia UVA solar horaria, se integraron para cada tiempo de reacción y los valores de insolación UVA así obtenidos se usaron para elaborar el gráfico de Langmuir – Hinshelwood ( $-\ln[Abs/Abs_0]$  vs  $E_{acc}$ ; ver Sección 3.7.2).

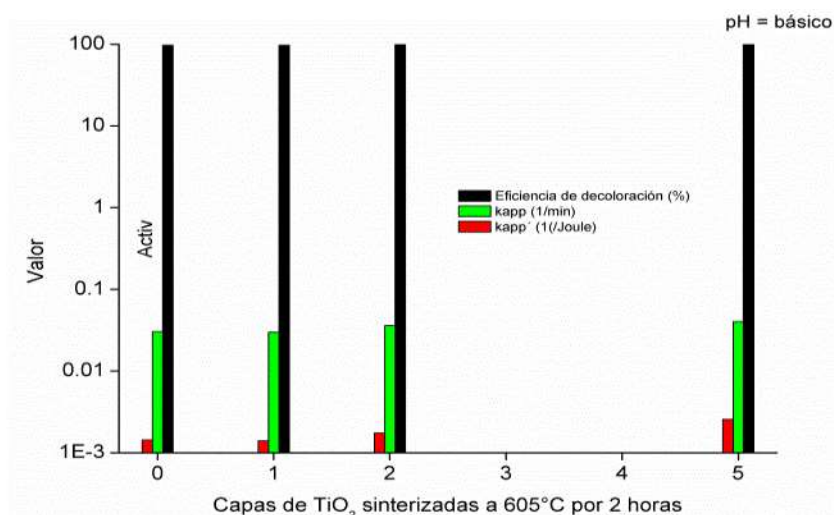


Figura 101. Efecto del número de capas sobre la remoción fotocatalítica de Azul de Metileno y sobre la constante cinética a  $\text{pH}_0 = 11.2$  e irradiancia UVA solar.

La eficiencia de remoción a pH básico se incrementó para todas las películas (Figura 101), siendo muy similar entre una, dos y cinco capas; inclusive, los vidrios Activ<sup>TM</sup> tuvieron una eficiencia de 97%, igual que la correspondiente a una capa gruesa de TiO<sub>2</sub> depositada por sol – gel. Al incrementar las capas, la eficiencia lograda para un mismo tiempo de reacción (dos horas) se incrementa hasta llegar a prácticamente 100% con cinco capas. Al considerar las constantes  $k_{app}$ , se nota que éstas también se incrementaron proporcionalmente con respecto al número de capas de TiO<sub>2</sub> aplicadas. Si bien el manejo del tiempo de reacción para seguir la cinética química es más simple, el uso de la dosis de energía UVA recibida es recomendado para procesos de fotoquímica solares debido a la dependencia no lineal entre la irradiancia y el tiempo de reacción.

### 5.8.7 Fotoquímica solar en reactores tipo balsa. Resorcinol.

Se realizaron diversas pruebas de oxidación fotocatalítica y de fotoquímica solares con los reactores tipo balsa, variando el pH inicial, de las capas de catalizador aplicadas por sol – gel, del tiempo de sinterizado y la concentración inicial de Resorcinol en el agua. Se analizó la cinética de reacción con base en el modelo de Langmuir – Hinshelwood con base tanto en el tiempo de reacción como en la dosis de energía UVA recibida. En todas ellas se dejó el reactor estático para que se adsorbiera el Resorcinol durante 30 min. El volumen inicial en todos los casos fue de 0.3 L. En las Figuras 102 y 103 se presentan los resultados resumidos de todos los experimentos efectuados en estos reactores. En el análisis de los resultados experimentales se usó la irradiancia UVA horizontal, registrada en la estación radiométrica de la PSIIUNAM, como la variable de control en el estudio de las cinéticas y no el tiempo de reacción.



A partir de la Figura 102 se obtiene que el pH inicial afectó la cinética de la reacción: a valores de pH iniciales tanto ácidos como neutros, la absorbancia a 272 nm se incrementó primero hasta antes de recibir cerca de 1,000 J de energía UVA (salvo en el caso de pH ácido y baja concentración inicial) para luego disminuir. En los casos de pH inicial ácido con baja concentración inicial de Resorcinol, no se apreció algún incremento de absorbancias y desde el inicio de las reacciones se consumieron en las reacciones fotoquímicas las especies absorbentes en el intervalo de 300 nm e inferiores (fenoles hidroxilados). Debido al incremento en la absorbancia a 272 nm en los primeros minutos de reacción en el resto de las pruebas, el ajuste de los datos a la cinética de Langmuir – Hinshelwood se analizó solo a partir del momento en el que se inició la ruptura de las especies hidroxiladas inicialmente formadas (absorbancias máximas) y a partir de entonces las absorbancias decrecieron. En todos los casos los datos se ajustaron aceptablemente bien al modelo cinético propuesto. Esto es congruente con los resultados obtenidos en el laboratorio.

En general, con valores de pH neutros y ácidos la eficiencia de decoloración fue mejor, pero con el pH básico se formaron más especies absorbentes a 272 nm y luego éstas disminuyeron de forma que la absorbancia global fue similar a la de los otros valores de pH, lo cual podría indicar una mayor mineralización dentro del reactor con pH inicial básico. Para el caso del vidrio Activ, tanto la eficiencia como la tasa de reacción fueron bastante inferiores que en el caso de cualquiera de las películas gruesas analizadas. Para las concentraciones iniciales, se corroboró que la masa de contaminantes eliminada en la reacción es proporcional a la concentración inicial a un mismo valor de  $pH_0$  (neutro en este caso) para un número de capas y temperatura de sinterizado constantes, aunque no necesariamente lo sean la eficiencia ni la constante cinética.

En cuanto al efecto del número de capas, se analizó su efecto a pH inicial neutro. En la Figura 103 se presenta el resumen de los análisis hechos en los reactores tipo balsa bajo irradiación solar. Se analizó el caso de dos y tres capas de  $TiO_2$  y se compararon los casos cuyo sinterizado fue de dos y de doce horas a 605°C. En un primer conjunto de pruebas, el efecto del número de capas aplicadas fue tal y como se observó en el laboratorio, en tanto que en el segundo conjunto, el mejor rendimiento se obtuvo con dos y no con tres capas, el cual fue un comportamiento atípico. Al sinterizar por doce horas no se observó alguna mejoría en la eficiencia de remoción del Resorcinol.

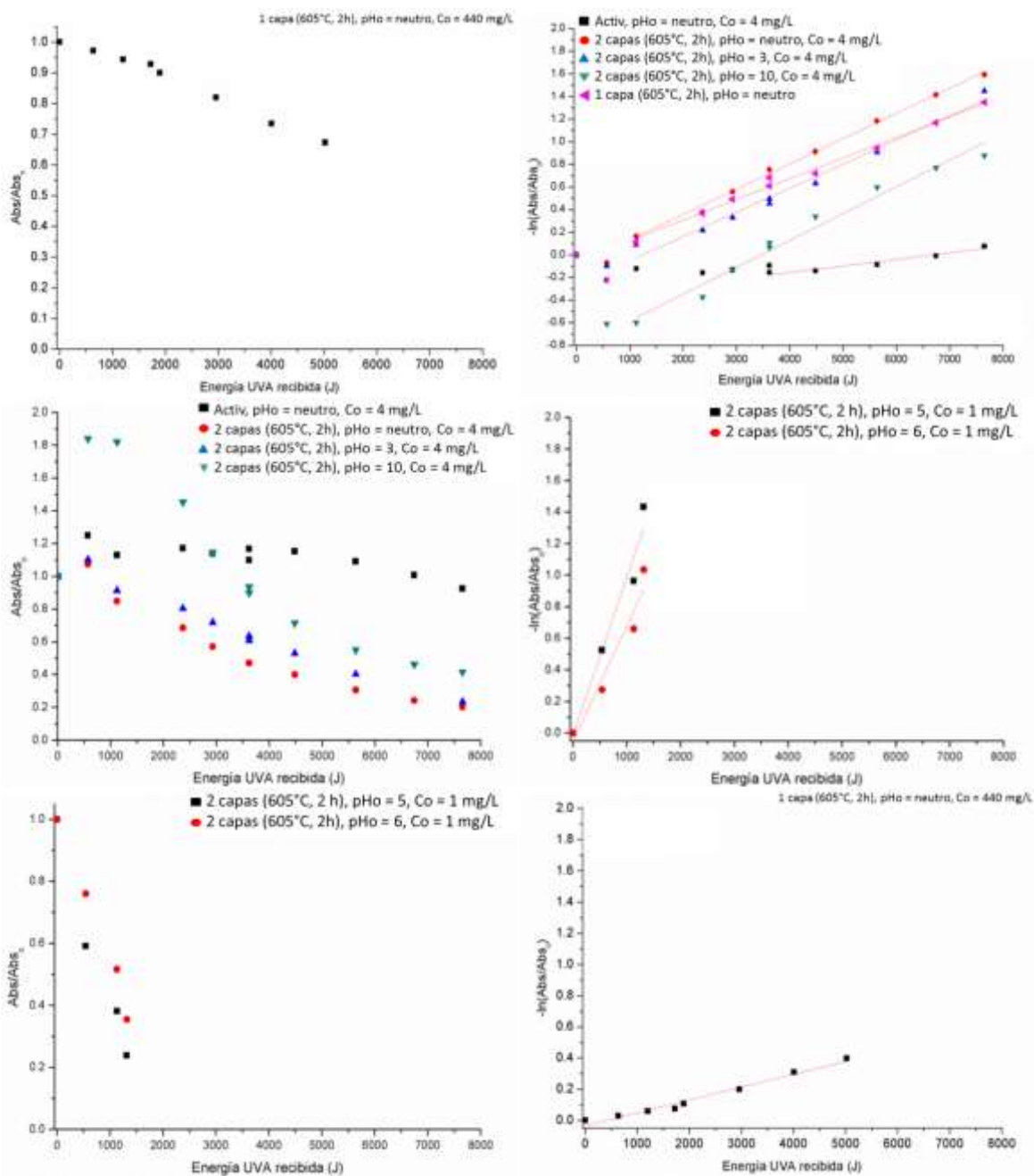


Figura 102. Oxidación fotocatalítica solar de Resorcinol en reactores tipo bals. Efecto de pH y concentración inicial. Sin Persulfato como aceptor de electrones adicional.

Para este conjunto de pruebas se monitoreó la demanda química de oxígeno (DQO) para el caso de la película de tres capas de  $\text{TiO}_2$ , el cual es un parámetro analítico que indica de manera indirecta la cantidad de material orgánico oxidable (éste no fue un parámetro de rutina en el presente trabajo por el enfoque energético del mismo). Tanto la DQO como el cociente  $\text{Abs}/\text{Abs}_0$  se ajustaron bien a los modelos de cinética de Langmuir – Hinshelwood, de manera que su puede establecer que parte del contaminante y los subproductos obtenidos en la oxidación del Resorcinol

son efectivamente mineralizados. Existe, desde luego, una clara diferencia entre las fracciones de DQO y de absorbancia eliminadas en el proceso: se eliminó 65% de las especies absorbente a 272 nm mientras que la DQO se redujo en 35%. De esta forma, es claro que una parte de los subproductos son especies orgánicas de bajo peso molecular, cuyas absorbancias están comúnmente fuera del intervalo de 200 a 800 nm (Day y Underwood, 2001).

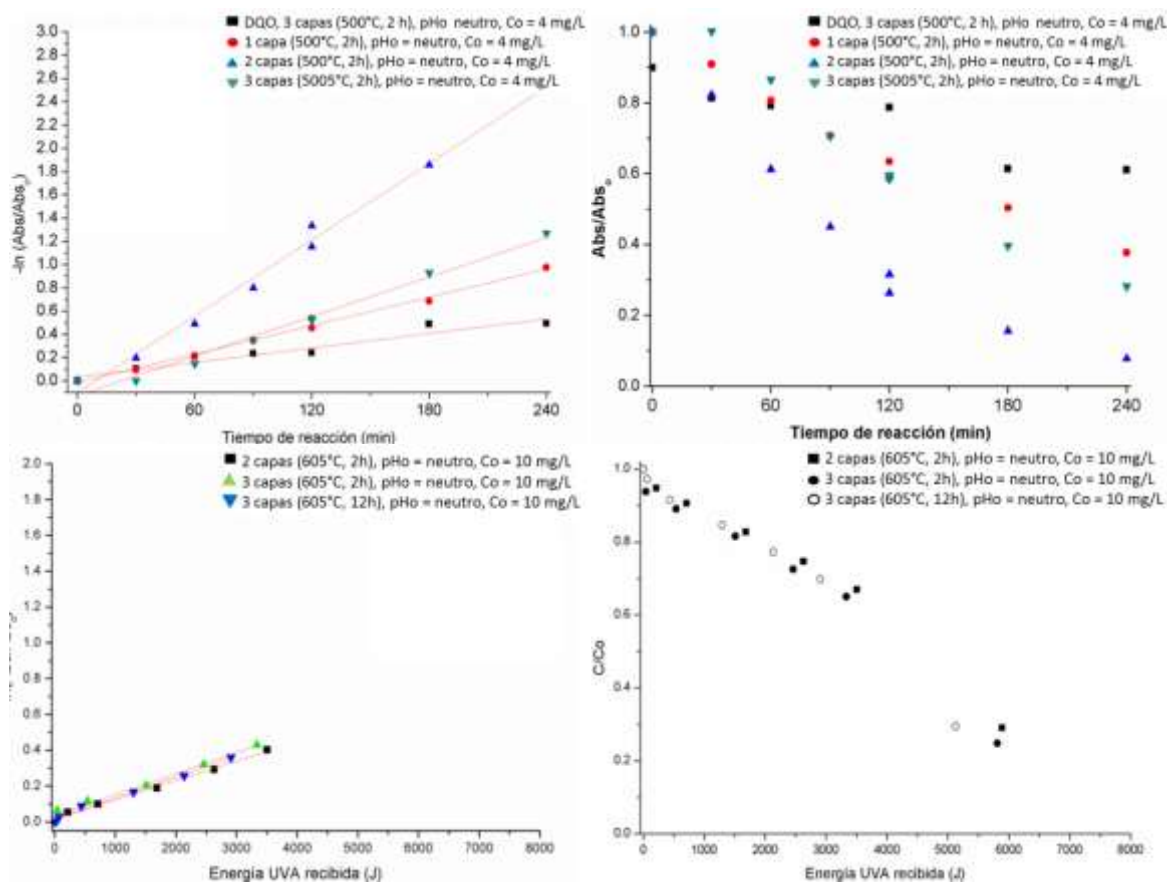


Figura 103. Efecto del número de capas y del tiempo de sinterizado en la eliminación por fotocatalisis de Resorcinol a pH neutro.

### 5.8.8 Fotoquímica solar en reactor plano. Resorcinol.

Debido al inconveniente de la falta de hermeticidad en el reactor fotocatalítico basado en un colector plano de 0.5 m<sup>2</sup>, se logró realizar una única prueba de oxidación fotocatalítica de Resorcinol. El volumen inicial fue de 30 litros con una concentración de Resorcinol de 3.39 mg/L. No se empleó Persulfato y el pH inicial fue neutro. El reactor se expuso al Sol a las 12:30 pm (hora local) y antes se permitió la adsorción del Resorcinol acuoso por 60 min. Los resultados se presentan en la Figura 104.

En este caso, se logró reducir no más de 10% de las especies absorbentes a 272 nm, pero de aquellas que absorben a 200 nm se disminuyó su concentración en cerca de 90%. Esto indica que con este prototipo se logró oxidar a las moléculas orgánicas mediante fotocatalisis heterogénea, aunque aún debe optimarse el reactor, sobre todo desde el punto de vista hidráulico. A pesar de esto, es importante decir que se logró también que el agua circulara desde el tanque hasta el reactor y de regreso al tanque mediante el efecto termosifónico en el colector. Se observó, como en la mayor parte de los otros experimentos, la formación de especies químicas absorbentes en 450 nm, las cuales llegaron a un máximo y luego decrecieron.

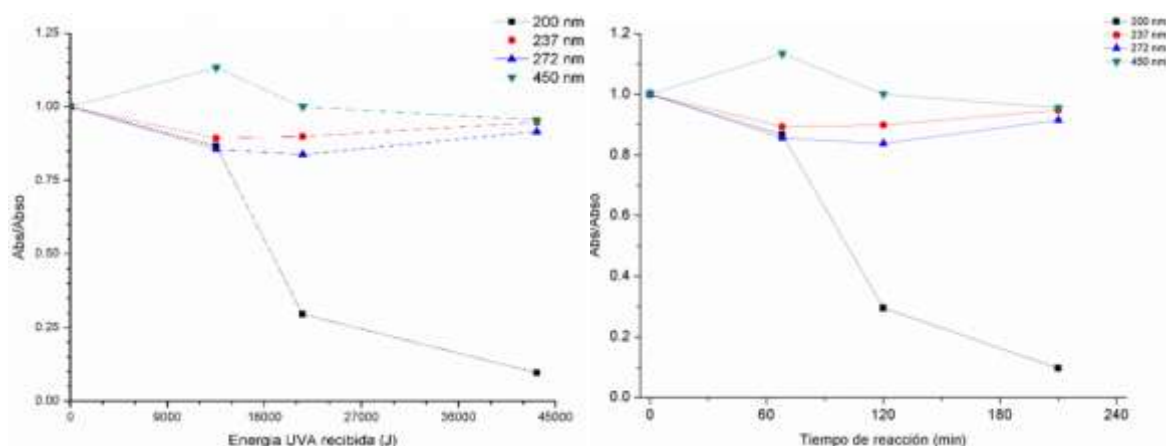


Figura 104. Oxidación fotocatalítica solar de Resorcinol en el reactor plano con tres capas de  $\text{TiO}_2$  sinterizadas a  $605^\circ\text{C}$  por dos horas.

En cuanto a la cinética química, el ajuste a la ecuación de Langmuir – Hinshelwood fue muy bueno para las especies absorbentes a 200 nm, pero no para aquellas que absorben a 272 nm (como el Resorcinol).

### 5.8.9 Fotoquímica solar en reactores hemisféricos. Resorcinol.

En los reactores hemisféricos se varió el área de sustrato recubierto con  $\text{TiO}_2$  expuesta a la irradiancia solar al modificar la cantidad de colectores hemisféricos en serie desde uno hasta tres. Las remociones fueron bajas, e incluso se tuvieron casos en los que solo se formaron los primeros productos hidroxilados durante todo el tiempo de reacción. Esto se presenta en la Figura 105.

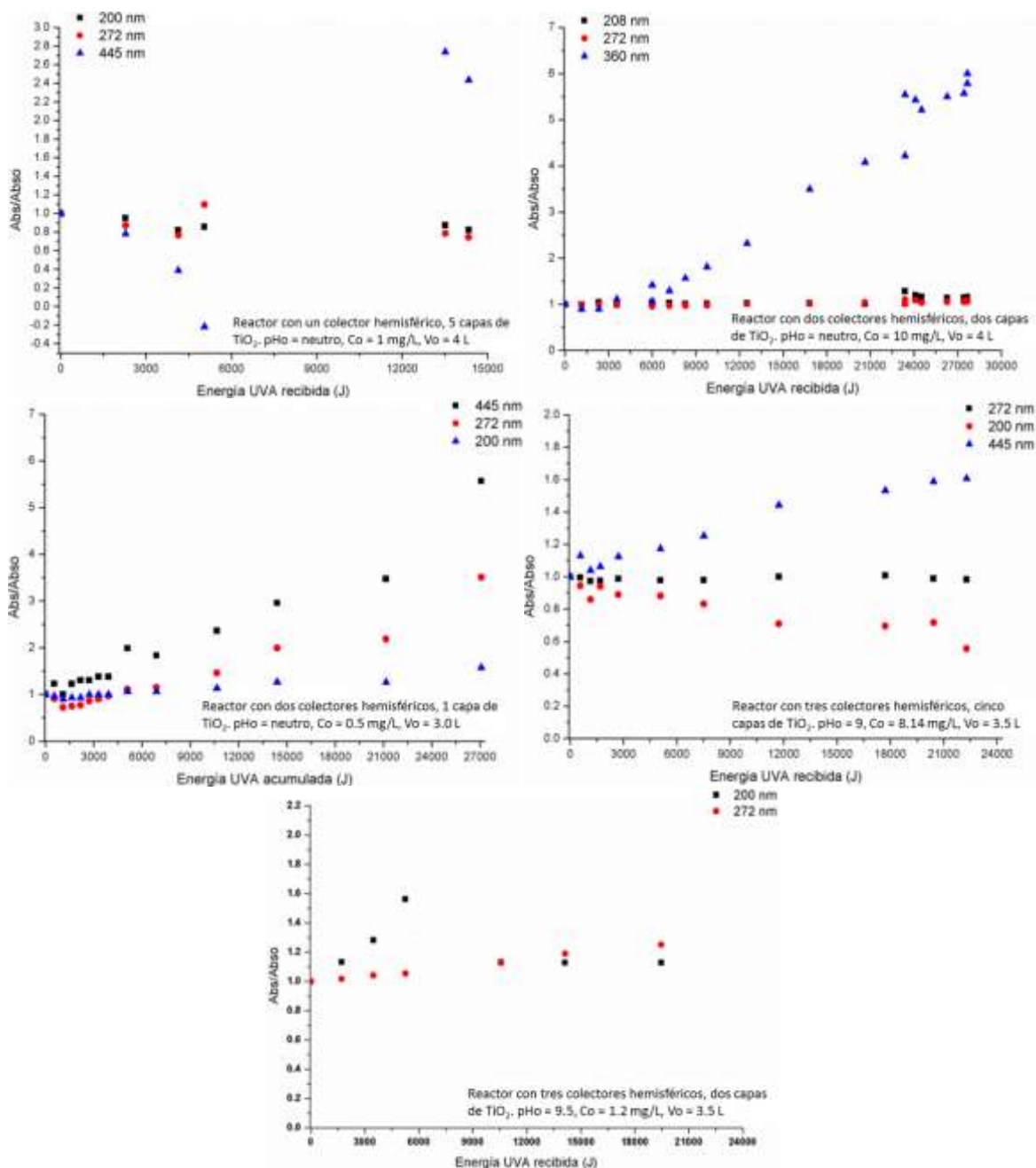


Figura 105. Fotoquímica solar mediante reactores con colectores hemisféricos.

En estas pruebas se aprecia que el Resorcinol se oxidó lentamente. Algunos picos de absorbancia correspondientes a subproductos hidroxilados (200, 445 nm) se incrementaron a lo largo de las reacciones y después no decrecieron. La dosis de energía UVA es mayor que aquella recibida en el simulador solar para los reactores tipo balsa y para estos mismos reactores expuestos a la irradiancia solar. En estos dos casos, se lograron mejores remociones del contaminante.

Una posible explicación de estas diferencias es que en los reactores tipo balsa se tiene contacto entre el aire y el agua, lo cual favorece la transferencia de oxígeno del primero a la segunda durante las reacciones. A diferencia de esto, en los reactores hemisféricos el único contacto con el aire se da en el tanque, pero no en el colector hemisférico (sitio de reacciones fotocatalíticas), con lo que estas debieron estar limitadas por la ausencia de un aceptor de electrones ( $O_2$  en este caso). Solamente en los sistemas donde se emplearon cinco capas de catalizador se logró reducir ligeramente la absorbancia de las especies absorbentes en 200 y 272 nm, pero ni siquiera con estas capas se pudo reducir la absorbancia en 445 nm. Ante esta situación, se suspendieron las pruebas en este sistema, aunque el realizarlas con la adición de Persulfato daría mejores remociones fotocatalíticas de estos contaminantes.

#### **5.8.10 Fotoquímica en reactor fotocatalítico tipo CPC. Resorcinol.**

La última propuesta tecnológica fue el reactor basado en concentradores de parábola compuesta (CPC) con una relación de concentración geométrica de 1.25. Se probó primero el desempeño del reactor con un tubo de Pyrex (13 mm de diámetro externo, 1.5 mm espesor) y su colector tipo CPC de aluminio en el simulador solar y luego se ensambló con arreglo de veinte tubos con orientación norte – sur e inclinados  $19^\circ$  con respecto a la horizontal para utilizarlo con la acción de la irradiancia UVA solar, tal como se describe en la metodología.

En las pruebas basadas en el simulador solar, se compararon opciones de reflejantes (3M y Chroma, Automotive Guardian Stripez) para el CPC y se hicieron experimentos bajo diferentes fuentes de irradiancia UVA, pH inicial y concentración de Resorcinol.

Así, se efectuaron experimentos con Persulfato a tres valores de pH inicial: 3, 7 y 10, con 22 mL de solución,  $65 \text{ W/m}^2$  de irradiancia UVA y 120 mg/L de Persulfato. En la Figura 106 se resumen estas pruebas. A partir de esta información se corrobora que el pH inicial es importante, siendo que a pH ácido y neutro se tienen las mejores oxidaciones fotocatalíticas tanto del Resorcinol como de los subproductos principales al usar Persulfato como aceptor de electrones y como fuente de radicales adicional. En esta Figura se presentan las absorbancias a 272 nm (Resorcinol y subproductos) y a 445 nm (subproductos hidroxilados iniciales, tri hidroxibenzenos). Para las primeras, a pH neutro se acumularon más subproductos que en los otros valores de pH estudiados. Para las segundas ocurre lo mismo, y en todos los casos se tiene que tras un máximo valor, la absorbancia decrece. La mejor eficiencia se obtuvo a  $\text{pH} = 3$ , seguida por la de  $\text{pH} = 7$ , ambas con Persulfato presente en la solución. Debe considerarse que el operar un reactor con componentes metálicos a  $\text{pH} = 3$  implica exponerlo a una mayor corrosión.

En las pruebas basadas en la irradiancia solar, se obtuvieron eficiencias variables, de acuerdo con el uso o no de Persulfato y del reflejante, así como de la irradiancia y de las condiciones iniciales en el agua a descontaminar.

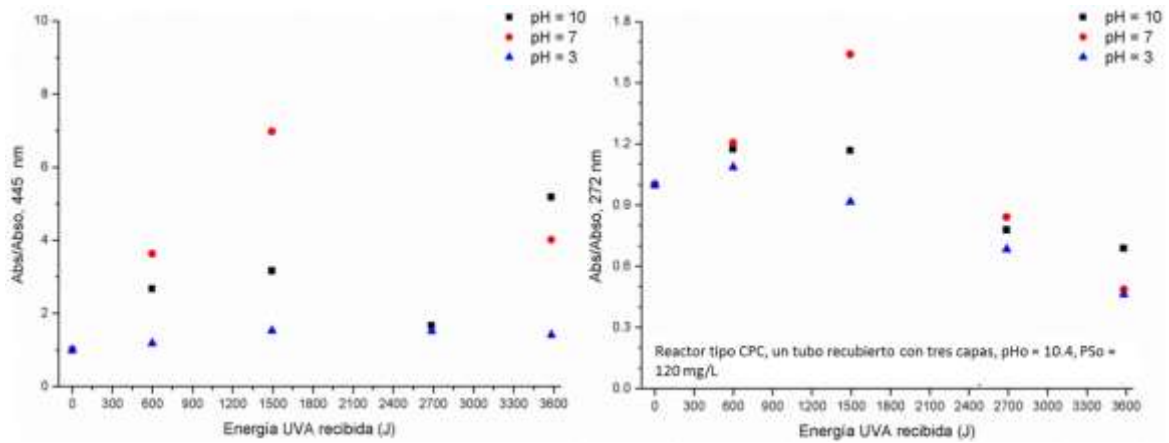


Figura 106. Fotoquímica en el simulador solar con reactores tipo CPC de un tubo con tres capas de TiO<sub>2</sub>.

En la Figura 107 se presentan los resultados de pruebas simultáneas efectuadas con un reactor fotocatalítico tipo CPC cuyo volumen inicial fue de 20 mL (el agua contenida en el propio tubo del fotorreactor) y pH neutro. Aquí se obtuvo que la oxidación química con Persulfato, sin TiO<sub>2</sub>, solo forma especies nuevas que absorben a 272 y a 500 nm, pero no las elimina por oxidación en el tiempo de prueba; en tanto, al incorporar el catalizador en forma de las películas gruesas, se tiene que las especies absorbentes son removidas entre 30 y 50% (a 272 nm). Hubo ligeras diferencias entre las eficiencias logradas con los reflejantes de 3M y el de Chroma, con mejor eficiencia al usar el segundo, debido a su alta reflectancia especular espectral en el intervalo UVA.

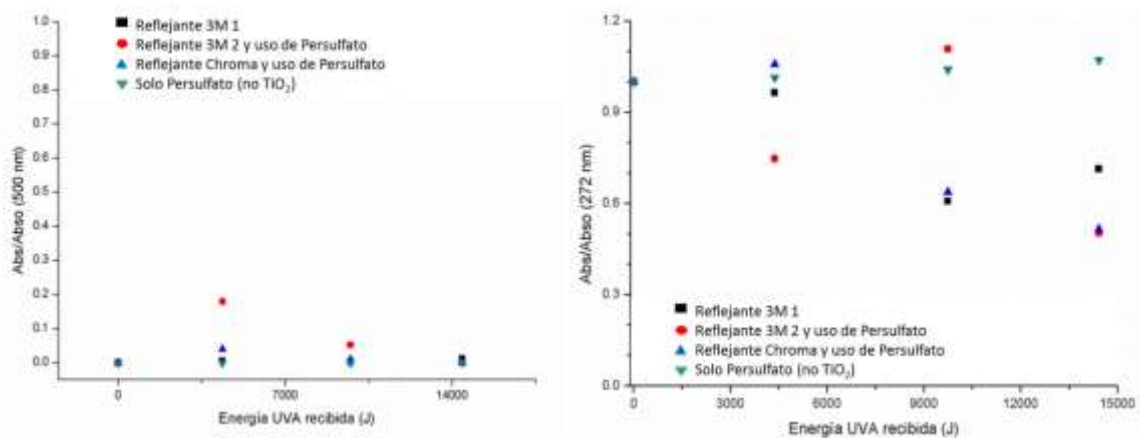


Figura 107. Oxidación fotocatalítica solar de Resorcinol en tubos de Pyrex dentro de concentradores CPC a pH neutro.

Se realizó también una prueba de fotólisis y se comparó con una de oxidación mediante fotocatalisis, ambas solares, con  $V_0 = 22 \text{ mL}$ ,  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$  y a pH inicial básico (10.1). En la Figura 108 se presentan los resultados resumidos. En este caso, en la fotólisis sólo se formaron los subproductos mientras que en la fotocatalisis heterogénea se tuvo primero la formación de subproductos hidroxilados absorbentes y luego su oxidación a especies de menor peso molecular, con lo que la absorbancia disminuyó. Si se compara lo obtenido en los casos de pH neutro y básico, la mejor remoción de contaminantes se efectuó a pH básico (sin Persulfato en la solución).

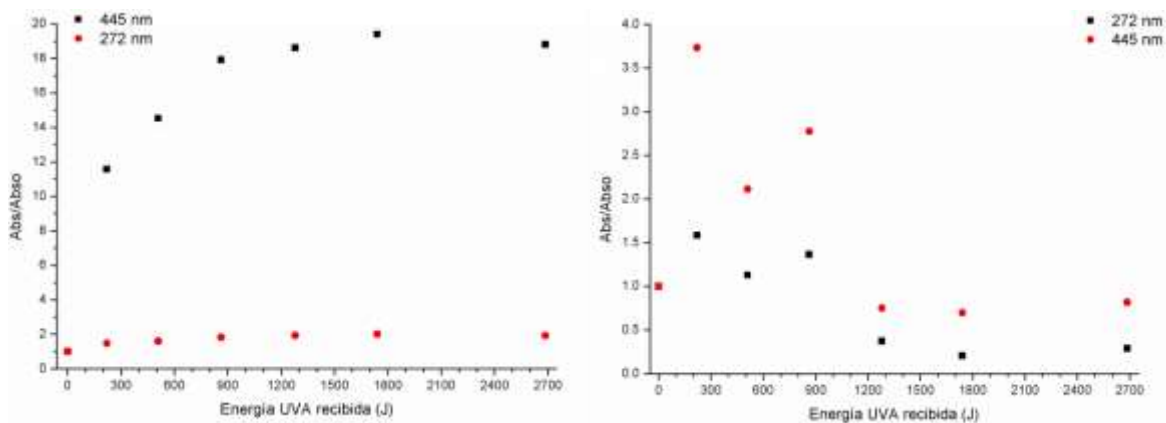


Figura 108. Fotoquímica solar de Resorcinol a pH básico: fotólisis (izq.) y fotocatalisis heterogénea (der.) en reactor fotocatalítico tipo CPC con un tubo. Sin Persulfato.

Una vez efectuadas estas experimentaciones preliminares, se desarrollaron experimentos en el reactor fotocatalítico con los veinte concentradores CPC acoplados. Se realizaron dos conjuntos de pruebas, aquellas en las que se permitió la circulación del tanque hasta la parte inferior de los veinte tubos mediante una línea única y un cabezal de reparto y aquellas en las que dicha conexión no se permitió y los tubos de los concentradores CPC sólo se comunicaron con el tanque a través de sus extremos superiores.

#### 5.8.10.1 Reactor fotocatalítico basado en concentradores CPC con circulación permitida

Se probó el reactor con el pH neutro y básico bajo la irradiancia UVA solar, con un volumen inicial de 2 L,  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$  y el reactor estuvo fijo y orientado siempre hacia el sur. Los resultados se resumen en la Figura 109. Para estas pruebas, el reactor se dejó lleno durante el día (reacción) y la noche dentro del tiempo del experimento. Esto llevó a que el catalizador depositado, al finalizar el tercer experimento, adquiriera una ligera coloración café rojizo, lo cual indica que algunos subproductos de las reacciones fotoquímicas en el interior del reactor se adsorbieron fuertemente al catalizador. Se procedió al lavado con agua y con disolventes orgánicos (etanol,



isopropanol, acetona) y no se logró decolorar el catalizador; posteriormente se calentaron algunos tubos a 575°C por dos horas y tampoco se decoloraron. Si bien la eficiencia en la reacción última fue muy alta, se decidió eliminar esta posible interferencia, de manera que se retiró mecánicamente el catalizador inmobilizado y se realizaron depósitos nuevos de TiO<sub>2</sub> por sol –gel hasta llegar a las tres capas iniciales, pero ahora sinterizados a 575°C.

Con los tubos recubiertos nuevamente se realizaron las restantes pruebas y, para reducir el tiempo de contacto entre el catalizador y los subproductos, se vació el reactor al finalizar cada día de experimentación. Además, al finalizar cada experimento se dejó el reactor lleno con una solución de peróxido de hidrógeno comercial 1:10 en agua y con 120 mg/L de Persulfato. Con esta solución el reactor permaneció expuesto al sol hasta la siguiente prueba. Con este procedimiento ya no se coloreó el catalizador a lo largo de ninguno de los experimentos restantes (ya no se envenenó el catalizador).

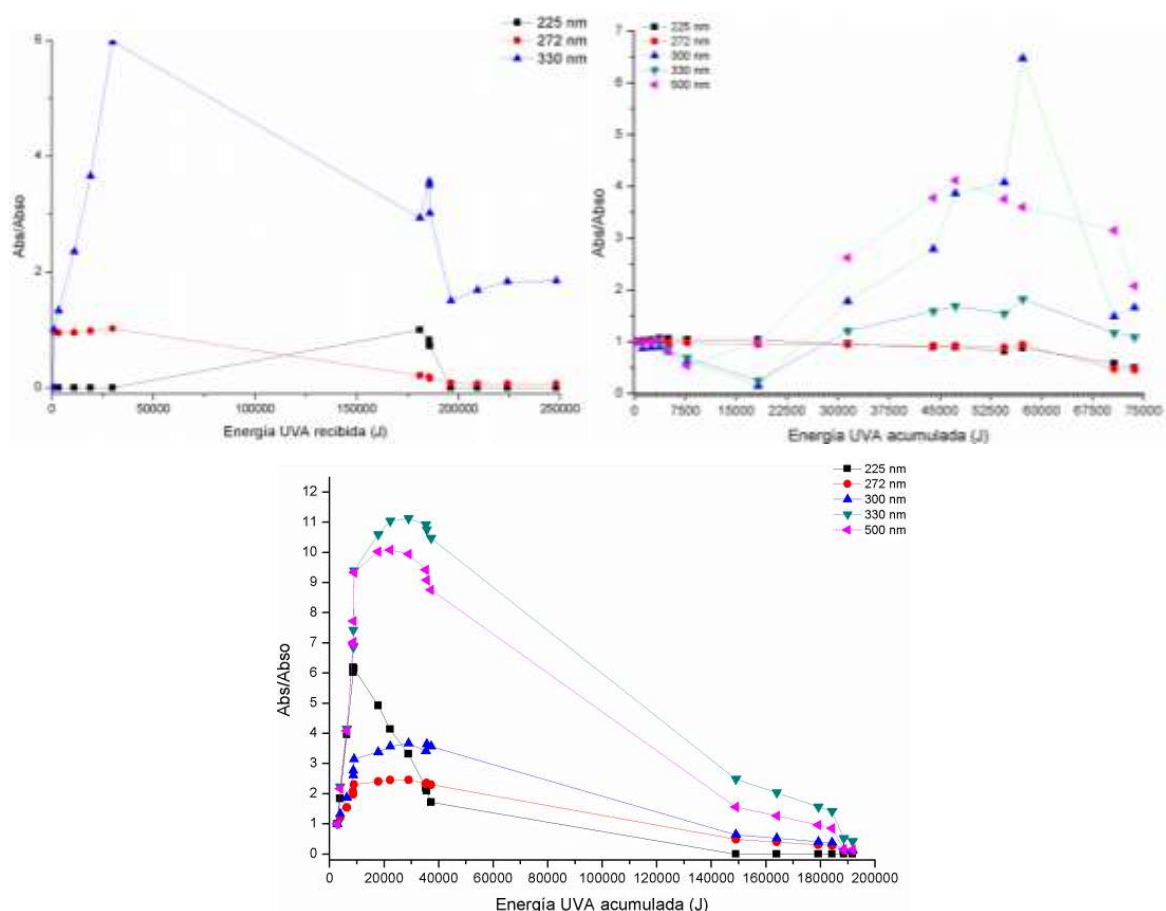


Figura 109. Oxidaciones fotocatalíticas solares de Resorcinol (Co = 10 mg/L) con TiO<sub>2</sub> sinterizado a 605°C. Circulación entre el tanque y la parte inferior de cada tubo del reactor permitida; pH neutro (arriba) y pH = 10 (abajo), sin PS.

Para las pruebas con circulación del tanque al fondo de los tubos del reactor, con el método de regeneración del catalizador descrito en el párrafo anterior, se realizaron estudios a pH neutro y básico. Los resultados se presentan en la Figura 110 para  $C_o = 10$  mg/L.

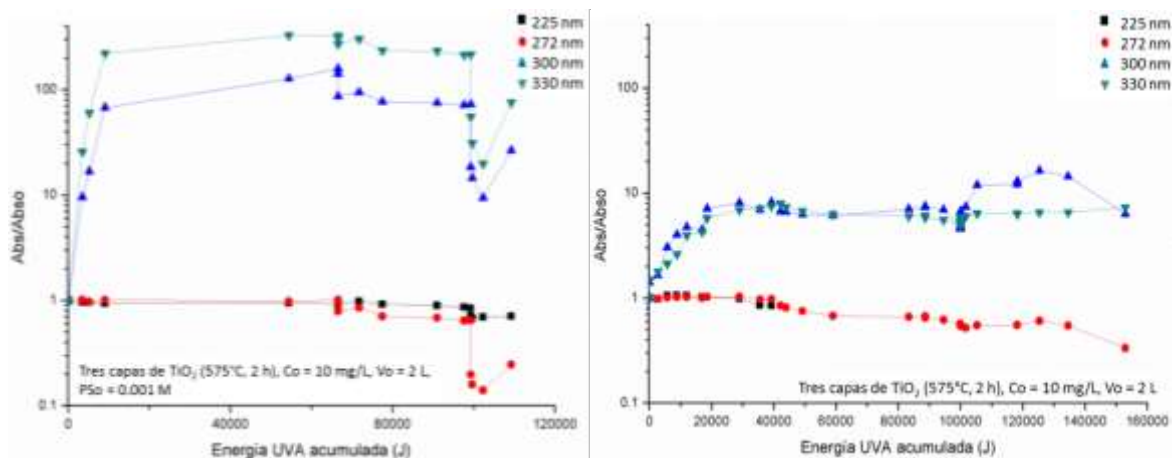


Figura 110. Resumen de oxidaciones fotocatalíticas solares de Resorcinol ( $C_o = 10$  mg/L) con  $TiO_2$  sinterizado a  $605^\circ C$ . Circulación entre el tanque y la parte inferior de cada tubo del reactor permitida; pH neutro, sin Persulfato (izquierda) y con Persulfato ( $1 \times 10^{-3} M$ , derecha).

En ambos casos, la formación de subproductos se presentó y éstos no fueron oxidados totalmente al final de la reacción. Cuando se usó Persulfato, fue más rápida la eliminación de las especies que absorben a 200, 225 y 272 nm, pero no lo fue para los subproductos que absorben en 300 y 330 nm.

Al comparar entre las películas sinterizadas a  $605$  y a  $575^\circ C$ , aquellas sinterizadas a  $605^\circ C$  fueron ligeramente más eficientes en la eliminación del Resorcinol y de sus subproductos a pH inicial neutro.

#### 5.8.10.2 Reactor fotocatalítico basado en concentradores CPC con circulación bloqueada

Se realizaron dos pruebas con la circulación entre el tanque y el fondo de los tubos del reactor impedida, de manera que la única forma de tener recambio del agua en las tubos del reactor es mediante la circulación del agua por efecto termosifónico en cada tubo, ascendiendo por su parte superior y descendiendo por su parte inferior, tal y como ocurre en los calentadores de agua solares de tubos evacuados. Se trabajó a pH inicial neutro y con los tubos recubiertos con tres capas de catalizador sinterizadas a  $575^\circ C$  por dos horas cada una. En la Figura 111 se presentan los resultados obtenidos.

En estos experimentos no se observaron diferencias significativas en las eficiencias de remoción de especies absorbentes a varias longitudes de onda con respecto a aquellos donde la circulación del agua del tanque al fondo de los tubos se permitió.

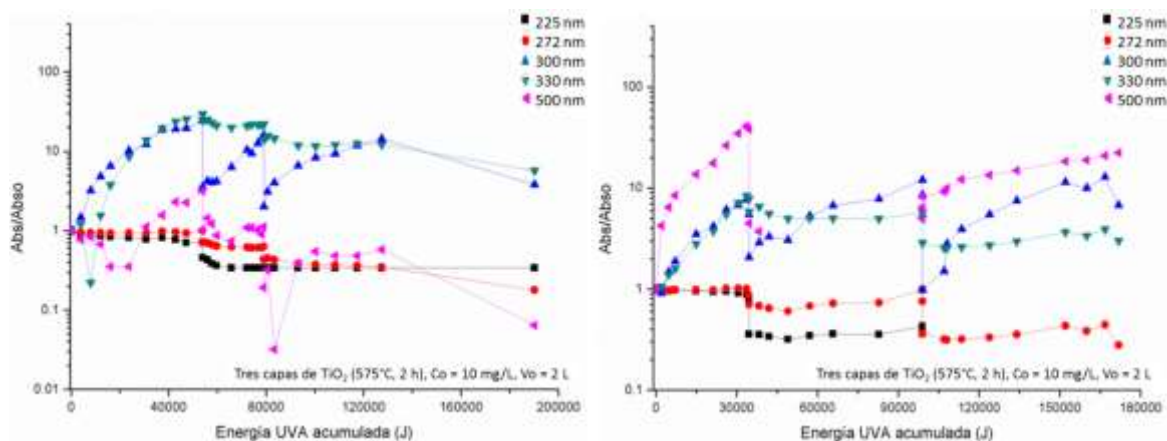


Figura 111. Resumen de oxidaciones fotocatalíticas solares de Resorcinol ( $Co = 10 \text{ mg/L}$ ) en el reactor tipo CPC con 20 concentradores con  $TiO_2$  sinterizado a  $605^\circ\text{C}$ . Circulación entre el tanque y la parte inferior de cada tubo del reactor impedida; pH neutro, sin Persulfato.

Es importante establecer que los vidrios planos de tipo sódico – cálcico son una opción atractiva para reactores tipo balsa en los que la volatilización de posible contaminantes o subproductos no resulte en un riesgo importante. En tanto, para reactores cuyo fluido en tratamiento esté sin contacto con la atmósfera el vidrio borosilicato (Pyrex) o el cuarzo son mejor opción desde el punto de vista de la transmisión de radiación UVA. La presencia de jarros de aire como medio de alivio de presión en colectores planos es un medio de bajo costo y eficaz para una correcta operación de los reactores solares para fotocátalisis; ayuda a reducir la presión interna total cuando el colector está cerrado a la atmósfera. Sin embargo, los posibles problemas de presión hidrostática remanente y de fugas en el colector limita el considerar los colectores planos para aplicaciones fotocatalíticas a mayor escala.

Además, el vidrio plano no resulta adecuado para reactores de doble placa aplicados a tratar agua mediante fotocátalisis heterogénea debido a las fuerzas que reciben por efecto de la presión hidrostática. La fuerza recibida por la presión hidrostática para el caso de tubos de vidrio (la mejor opción desde el punto de vista de la resistencia a la presión) es mucho menor que en el caso de las placas planas (menor superficie) y la facilidad de conexión del reactor con el resto del circuito hidráulico es mayor. Los sistemas de colectores con vidrios hemisféricos son aceptables desde el punto de vista hidráulico, pero su fabricación es más onerosa debido al proceso adicional de termo

deformado a altas temperaturas (para vidrio sódico – cálcico, la deformación térmica se logró a 605°C; para vidrio borosilicato se considera que ésta se presentará a una mayor temperatura).

Otros aspectos importantes son que la tasa de oxidación fotocatalítica de Azul de Metileno es menor cuando se coloca un vidrio plano, con película gruesa de TiO<sub>2</sub>, sobre el agua a tratar que cuando éste se coloca por debajo. Esto se atribuye a la deficiente transferencia de oxígeno del aire hacia el agua y a una moderada transmitancia entre 300 y 400 nm de los vidrios; el control de la temperatura en el reactor fotocatalítico es muy importante para reducir la evaporación de agua y de moléculas orgánicas volátiles en sistemas abiertos y la liberación del oxígeno disuelto del agua en sistemas cerrados usados en fotocátalisis solar, así como para favorecer la adsorción del compuesto a degradar sobre el catalizador en ambos tipos de sistema.

Por otra parte, el uso de adhesivos epóxicos para crear películas de TiO<sub>2</sub> no es recomendable debido a la baja resistencia de las mismas a las condiciones de humedad, abrasión y radiación UV-visible dentro del reactor. Las películas gruesas (microscópicas y porosas) de TiO<sub>2</sub> sinterizadas por el método sol – gel proporcionan una tasa de oxidación por fotocátalisis mucho mayor que las películas delgadas (nanoscópicas) comercialmente disponibles, como las de los vidrios Activ cuando se usaron en reactores tipo balsa solares. La temperatura de sinterizado afectó mínimamente las constantes cinéticas, pero las capas de catalizador lo hicieron en mayor manera, de forma que la constante cinética se incrementó asintóticamente al aumentar el número de capas aplicadas. Aunado a esto, las películas de TiO<sub>2</sub> de Pilkington en los vidrios Activ<sup>TM</sup> tienen una estructura superficial muy homogénea y son muy resistentes a factores externos como la abrasión, pero son poco eficientes para la oxidación fotocatalítica de contaminantes en fase acuosa. En tanto, las películas gruesas de TiO<sub>2</sub> fueron muy irregulares en la morfología superficial, rugosas, medianamente porosas y con agrietamientos o crackeos superficiales, los cuales podrían contribuir a incrementar ligeramente el área superficial de la película y aumentar la eficiencia de oxidación fotocatalítica. La composición de las películas gruesas sinterizadas bajo las condiciones desarrolladas en la presente tesis fue generalmente TiO<sub>2</sub>, corroborado por SEM, RBS y RAMAN. Además, prácticamente no hubo migración de iones sodio del sustrato y se tuvo una estratificación bien delimitada de los óxidos de silicio y de titanio, lo cual fue demostrado con EDS. En algunas regiones de las películas se tuvo ya sea un ligero exceso o una pequeña carencia de oxígeno con respecto a la formulación esperada en TiO<sub>2</sub>.

### 5.9 Publicación de resultados en revistas, congresos y libros.

- **J. C. Morales-Mejía**, R. Almanza, L. Ángeles (2014). *Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> porous films for heterogeneous photocatalysis*. Computational Water, Energy, and Environmental Engineering, **3**, 36 – 40. doi:10.4236/cweee.2013 (artículo publicado).
- **J. C. Morales**, R. Almanza, F. Gutierrez. *Solar photocatalytic oxidation of hydroxy phenols in a CPC reactor with thick TiO<sub>2</sub> films* (2013). Energy Procedia, Elsevier (presentado en el Congreso ISES 2013; full paper aceptado para publicación en 2014, en prensa).
- S. Martínez, **J. C. Morales**, P. P. Hernández, L. Santiago, R. Almanza (2013). *Solar photocatalytic oxidation of Triclosan with TiO<sub>2</sub> immobilized on volcanic porous stones on a CPC pilot scale reactor*. Energy Procedia. Elsevier (presentado en el Congreso ISES 2013; full paper aceptado para publicación en 2014, en prensa).
- **J. C. Morales**, L. Ángeles, R. Almanza (2013). *Thick TiO<sub>2</sub> Sol – gel Films for Water Detoxification: Synthesis, Characterization and Use for Photocatalytic Oxidation*. Journal of Advanced Oxidation Technologies, **16**, 2, ISSN 1203-8407 (artículo publicado).
- R. Almanza (editor), L. Ángeles, D. Durán, I. G. Martínez, F. Méndez, A. A. Morales, **J. C. Morales**, D. Morillón, M. Sánchez, O. Preciado, L. A. Quiñones, J. A. Toledo (2013). *Ingeniería de la energía solar para la sustentabilidad*. Serie Investigación y desarrollo (Publicación arbitrada), Instituto de Ingeniería, UNAM. ISBN: 970-32-0196-2 (www.iingen.unam.mx, Publicaciones, Series).

### 5.10 Formación de capital humano con tópicos derivados de este trabajo doctoral.

- Oxidación fotocatalítica aplicada a la eliminación de contaminantes orgánicos presentes en el agua mediante un reactor solar tipo CPC  
Alumna: Sandra Martínez Domínguez  
Co-dirección: Rafael Almanza Salgado  
Carrera: Licenciatura en Ingeniería Química  
Facultad de Química, UNAM (2014)

- Síntesis y caracterización de dióxido de titanio para fotocátalisis heterogénea.  
Alumna: Lucero Ángeles de la Cruz,  
Carrera: Licenciatura en Física  
Co-asesor: Rafael Almanza Salgado, Instituto de Ingeniería, UNAM  
Facultad de Ciencias, UNAM (2012).
- Remoción de compuestos light de agua mediante fotocátalisis heterogénea en un reactor de canal parabólico (título provisional)  
Alumna: Sandra Isabel Silva  
Carrera: Licenciatura en Química  
Co-asesor: Rafael Almanza Salgado, Instituto de Ingeniería, UNAM  
Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM (2014, en desarrollo).

*“No heredamos la Tierra de nuestros antepasados. La legamos a nuestros hijos”*

*Antoine de Saint-Exupéry*

## **CONCLUSIONES**

- Las radiaciones visible y UVA solares fueron capaces de impulsar eficientemente tanto la circulación del agua como la depuración de agua mediante reactores fotocatalíticos basados en  $\text{TiO}_2$  depositado en películas gruesas.
- A pesar de que en general se mide la irradiancia UVA horizontal en las estaciones radiométricas y no es común que en los trabajos de oxidación fotocatalítica se reporte su corrección por la inclinación, orientación y posible seguimiento de las superficies de los reactores fotoquímicos; la irradiancia sobre la superficie inclinada puede diferir de manera importante con respecto a aquella medida en superficies horizontales (hasta un 25% de acuerdo con Blanco, 2003).
- Mediante el uso de vidrios planos, planos termo deformados y de tubos de vidrio recubiertos con  $\text{TiO}_2$  por el método sol - gel es posible construir reactores fotocatalíticos que no necesitan energía convencional ni del uso de bombas para hacer circular el agua bajo tratamiento. Se usó únicamente energía solar térmica para tener en movimiento el agua en el reactor y el tanque de almacenamiento. En estos reactores se verificó experimentalmente la circulación termosifónica del agua.
- De entre las tecnologías propuestas, las que mejor resultado ofrecieron en cuanto a la eliminación de los contaminantes seleccionados y la circulación de agua mediante efecto termosifónico fueron los reactores tipo balsa (sin circulación de agua) y los de tipo CPC. Estos últimos constituyen una opción como tratamiento terciario de descargas de agua.

- Para el caso del tratamiento fotocatalítico (y fotoquímico) de agua, en este trabajo se concluye que es la geometría tubular la más adecuada.
- Las cinéticas de oxidación fotocatalítica del Azul de Metileno, Carbamazepina y Resorcinol se ajustaron de manera aceptable a una de pseudo primer orden, por lo que las concentraciones manejadas son lo suficientemente bajas como para aproximar la ecuación de cinética tipo Langmuir-Hinshelwood a una de primer orden con respecto al sustrato (contaminante), considerando la energía UVA recibida por el reactor como la variable independiente en lugar del tiempo de reacción. Para el caso de Resorcinol, la formación de los subproductos iniciales se ajusta bien al mismo modelo cinético.
- La incorporación de Persulfato como aceptor de electrones en la oxidación de moléculas orgánicas por fotocatálisis heterogénea, resultó en incrementos de la tasa de conversión de los contaminantes iniciales en subproductos, generándose otras especies químicas.
- El predominio de una fase cristalina de  $\text{TiO}_2$  (rutilo o anatasa) en las películas desarrolladas estuvo determinado por la temperatura y el tiempo de sinterizado de las capas aplicadas. Al sinterizar en el rango de 400 a 700°C, debe tenerse un contenido máximo de  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa alrededor de 550°C. Los vidrios (y otros sustratos con impurezas de cationes monovalentes) deben ser recubiertos con  $\text{SiO}_2$  (dos capas, 400°C, cuatro horas) para evitar interferencia de los iones sodio que pueden migrar a la película de  $\text{TiO}_2$  durante el sinterizado. .
- El tamaño de las partículas de  $\text{TiO}_2$  en las películas desarrolladas por sol – gel presentó un ligero incremento de manera proporcional a la temperatura de sinterizado. Además, el uso de polietilenglicol (PEG) incrementó claramente la rugosidad en el depósito y el tamaño de los agregados en las películas.
- El Resorcinol pudo ser removido eficientemente a través de la fotocatálisis heterogénea solar sin la necesidad de usar Persulfato de sodio en reactores tipo balsa. Se obtienen productos de oxidación que se incrementan en los primeros minutos de reacción y posteriormente también son oxidados. Así, es posible utilizar las películas gruesas preparadas por el método sol – gel para remover eficientemente el Resorcinol del agua a través de reactores tipo balsa abiertos a la atmósfera.
- El ajuste de los datos de cinética de oxidación fotocatalítica de Resorcinol y de Azul de Metileno (y en general, de cualquier molécula orgánica acuosa) al modelo de Langmuir –



Hinshelwood debe estar basado en la energía UVA recibida (ya sea por unidad de área, de volumen o de manera absoluta) por el reactor.

- El incorporar los datos de mediciones experimentales de irradiancia UVA en el cálculo de la constante cinética ( $k_{app}'$ ) de sistemas expuestos a irradiancia solar da resultados más coherentes que si se usa el tiempo de reacción; si  $k_{app}$  se obtuviera de la forma tradicionalmente reportada al graficar  $-\ln(C/Co)$  como función del tiempo  $t$ , se consideraría que el aporte de energía UVA al sistema es constante con respecto al tiempo de reacción, cosa que no sucede en los reactores solares, lo cual llevaría a menores coeficientes de correlación y a valores menos representativos de constantes cinéticas de pseudo primer orden. De esta forma, en sistemas fotocatalíticos solares es más recomendable el usar  $k_{app}'$  que  $k_{app}$ .
- En el reactor basado en concentradores tipo CPC no se encontró diferencia significativa en las eficiencias ni en las temperaturas en el tanque, al comparar los casos de permitir o impedir la interconexión de la parte superior del tanque y la inferior de los tubos de los concentradores.

*“En algún lugar, algo increíble está esperando ser conocido”*

*Carl Sagan*

## **RECOMENDACIONES**

- La porosidad y el área superficial de las películas sintetizadas por el método sol - gel pueden ser incrementadas mediante la adición de un agente químico (como el polietilenglicol o PEG) que, durante el sinterizado de la película de interés, se oxide totalmente hasta CO<sub>2</sub>, dejando poros en el film. En este contexto, debe determinarse una proporción de PEG y un procedimiento confiable para elaborar estas películas de TiO<sub>2</sub>.
- Puede optimarse la temperatura y tiempo de sinterizado de las películas de TiO<sub>2</sub>, partiendo de los resultados aquí presentados, se puede decir que la temperatura óptima debe estar en el rango de 575 a 615°C, con tiempos de sinterizado de entre 0.5 y 2 h bajo condiciones de atmosféricas de composición de fase gaseosa y presión.
- Con base en los resultados obtenidos, se proponen las condiciones siguientes para operar reactores fotocatalíticos solares a escala piloto con el uso de películas gruesas de TiO<sub>2</sub> enfocados a la remoción de moléculas orgánicas similares al Resorcinol: concentraciones iniciales iguales o menores que 2 mg/L; pH entre 3 y 6.3 y Persulfato ó pH básico sin Persulfato; dos o más capas de TiO<sub>2</sub> sobre los vidrios; temperatura ambiente en el reactor con tanque de almacenamiento enfriado por convección natural.
- Si bien se logró la circulación termosifónica dentro de los reactores de colectores hemisféricos y de tipo CPC, la velocidad al interior de los colectores debe incrementarse substancialmente para incrementar la turbulencia y, con ello, reducir la limitación en la rapidez de reacción por una reducida transferencia de masa interfacial. Como posibles soluciones, se puede incrementar la longitud de los tubos y hacer el tanque que tenga una mayor dimensión vertical (para los reactores con CPCs), incrementar la superficie del

colector plano, así como la altura y volumen del agua en el tanque (para los reactores con colectores hemisféricos), o se puede incluir una pequeña bomba centrífuga de impulsor abierto que esté impulsada con la energía de una celda fotovoltaica.

- En la construcción de reactores fotoquímicos que no sean de tipo balsa, usar vidrio borosilicato y no sódico cálcico. En tanto, para los reactores tipo balsa el uso de vidrios sódicos no deberá representar algún problema mientras se recubran primero con dióxido de silicio y, por el contrario, resultarán en un costo mucho menor en la constitución de estos reactores.

*Que algo no funcione como tú esperabas no quiere decir que sea inútil”*

*Thomas Alva Edison*

## REFERENCIAS

Ajona, J. I.; Vidal, A. (2000). The use of CPC collectors for detoxification of contaminated water: design, construction and preliminary results. *Solar Energy*, **68**, 1, 109 – 120.

Al-Ekabi, H.; Butters, B.; Delany, D.; Ireland, J.; Lewis, N.; Powell, T.; Story, J. (1993) TiO<sub>2</sub> advanced photo-oxidation technology: effect of electron acceptors. Capítulo en *Photocatalytic purification and Treatment of water and air*. D. Ollis; H. Al-Ekabi (eds.), Elsevier Science Publisher, 312 – 325, Amsterdam.

Almanza, R. (2013). Comunicación personal.

Almanza, R.; Muñoz, F. (2003). *Ingeniería de la Energía Solar*. Segunda edición, Cromo Color, México.

Almanza, R.; Morales – Mejía, J. C.; Hernández Colorado, P.; Ángeles, L.; Méndez – Arriaga, F.; Morillón, D.; Durán, D.; Martínez, I.; Morales, A.; Sánchez, M.; Preciado, O.; Quiñonez, A.; Toledo, J. (2013). *Ingeniería de la Energía solar para la sustentabilidad*. Serie Investigación y desarrollo, Instituto de Ingeniería, México.

Almeida, C. A. P; Machado, C. A. y Debacher, N. A. (2004). Adsorption of methylene blue as a model for the use of Barro Branco as an alternative adsorbent for color removal. *Surface and colloid science*, Vol. 128, 241 – 251, Springerlink.

Ángeles, L. (2012). *Síntesis y caracterización de películas de TiO<sub>2</sub> porosas para fotocátalisis heterogénea*. Tesis de licenciatura, Facultad de Ciencias, UNAM.

APHA, AWWA, WEF (2012). Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. 22nd edition, APHA, USA.

Arbuj, S.; Hawaldar, R. R.; Mulik, U. P.; Wani, B. N.; Amalnerkar, D. P.; Waghmode, S. B. (2010). Preparation, characterization and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> towards methylene blue degradation. *Materials Science and Engineering B*, **168**, 90–94.

Baum, H. P.; Gordon, J. M. (1984). Geometric characteristics of ideal nonimaging (CPC) solar collectors with cylindrical absorber. Technical note. *Solar Energy*, **33**, 5, 455 – 458.

Belgiorno, V. et al. (2007). Review on endocrine disrupting-emerging compounds in urban wastewater: occurrence and removal by photocatalysis and ultrasonic irradiation for wastewater reuse. *Desalination*, **215**, 166–176

BKH (2000). Towards the establishment of a priority list of substances for further evaluation of their role in endocrine disruption, Final Report. BKH Consulting Engineers, The Netherlands.

Blanco, J.; Malato, S.; Fernández, P.; Alarcón, D.; Gernjak, W.; Maldonado, M. I. (2008). Review of feasible solar energy applications to water processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier

Blanco, J.; Malato, S. (1996). *Tecnología de fotocátalisis solar*, Escobar Ediciones, España.

Blanco, Julian (2003). Desarrollo de colectores solares CPC para aplicaciones fotoquímicas de degradación de contaminantes persistentes en agua. Colecciones documentos Ciemat. Ministerio de Ciencia y Cultura, España.

Bliss, R. W. (1959). The derivation of several plate efficiency factors useful in the design of flat-plate solar-heat collectors. *Solar Energy*, **3**, 55–62.

Blum, D. J. W.; Heergenroeder, R.; Parkin, G. F.; Speece, R.E. (1986). Anaerobic treatment of coal conversion wastewater constituents: biodegradability and toxicity. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, **58**, 122 – 131.

Bolong, N.; Ismail, A. F.; Salim, M. R.; Matsuura, T. (2009). A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, **239**, 229 – 246.

Braun, A. M. et al. (1993). Up-scaling Photochemical reactors. *Adv. In Photochem.*, **18**, 235 – 313.

Carvalho, F.; Villeneuve, J. P.; Cattini, C.; Rendón, J.; Mota de Oliveira, J. (2009). Pesticide and PCB residues in the aquatic ecosystems of Laguna de Terminos, a protected area of the coast of Campeche, Mexico. *Chemosphere*, **74**, 988–995.

Chávez, A.; Maya, C.; Gibson, R.; Jiménez, B. (2011). The removal of microorganisms and organic micropollutants from wastewater during infiltration to aquifers after irrigation of farmland in the Tula Valley, Mexico. *Environmental Pollution*, **159**, 1354 – 1362.

Chen, J. Y.; Leng, Y. X.; Tian, X. B.; Wang, L. P.; Huang, N.; Chu, P. K.; Yang., P. (2002). Antithrombogenic investigation of surface energy and optical bandgap and hemocompatibility mechanism of Ti(Ta<sup>+5</sup>)O<sub>2</sub> thin films. *Biomaterials* **23**, 2545–2552.

Chhanda, G. (2000), Reproductive malformation of the male offspring following maternal exposure to estrogenic chemicals, *Proc. of the Society for Experimental Biology and Medicine*. **224**, 61–68.

Chou, W. L.; Speece, R. E.; Siddiqi, R. H. (1979). Acclimation and degradation of petrochemical wastewater components by methane fermentation. *Biotechnology and Bioengineering Symposium*, **8**, 391 – 414.

Chuawittayawuth, K.; Kumar, S. (2002). Experimental investigation of temperature and flow distribution in a thermosyphon solar wáter heating system. *Renewable Energy*, **26**, 431–448.

CIE (1998). Standard CIE. Erythema reference action spectrum and standard erythema dose. Commission Internationale de l'E'clairage, Vienna.

Cody, C.A.; Dicarlo, L.; Darlington, R. K. (1981). Differential scanning calorimetric and Raman spectroscopic study of polymorphism in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **43**, 2, 398-400.

Coleman, H. M.; Chiang, K. y Amal, R. (2005). Effects of Ag and Pt on photocatalytic degradation of endocrine disrupting chemicals in water. *Chemical Engineering Journal*, **113**, 65–72, Elsevier.

Comisión Europea (2003). Opinion of the Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment (CSTEE) on “Two study reports on endocrine disrupters by WRc-NSF and BKH Consulting Engineers” (WRc-NSF Ref: UC 6052; BKH Ref: M0355037). Bruselas.

Comité Intersecretarial de Cambio Climático (2006). Inventario Nacional de Emisiones de Gases de Efecto Invernadero 1990-2002, SEMARNAT, México.

CONAGUA (2011). Inventario nacional de plantas municipales de potabilización y de tratamiento de aguas residuales en operación. SEMARNAT, México.

Cowan, D. F.; Tajima, Y. (2006). The Thyroid Gland in Bottlenose Dolphins (*Tursiops truncatus*) from the Texas Coast of the Gulf of Mexico: Normal Structure and Pathological Changes. *J. Comp. Path.*, **135**, 217 – 225.

Day, R.; Underwood, A. (2001). *Quantitative Analysis*, 5<sup>th</sup> edition; Prentice-Hall Inc.: USA.

Díaz, E. (2009). Determinación de disruptores endócrinos por cromatografía de gases-masas en la zona lacustre de Xochimilco, Distrito federal. Tesis de Maestría en Ciencias Biológicas, UNAM.

Diker, H.; Varlikli, C.; Mizrak, K.; Dana, A. (2001). *Energy*, **36**, 1243-1254.

DOF (2000). Modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994. 22 de noviembre de 2000.

DOF (2002). Norma Oficial Mexicana NOM-201-SSA1-2002. 18 de octubre de 2002.

Drake, M. y Campins, H. (2006). Origin of water on the terrestrial planets. Asteroid, Comets, Meteors, Proceedings IAU Symposium 2005, **229**, International Astronomical Union.

Duffie, B. (1991). *Solar Engineering of thermal processes*. Segunda edición, Wiley-Interscience, USA.

Durán, A.; Monteagudo, J. M.; San Martín, I.; Aguirre, M. (2010). Decontamination of industrial cyanide-containing water in a solar CPC pilot plant. *Solar Energy*, **84**, 1193–1200.

EEA (2005). EEA Report No. 10. Environment and Health. European Commission, Copenhagen.

Erice, María Valentina (2012). La protección de las aguas subterráneas en el derecho de aguas español. Tesis de Doctorado, Universidad de Navarra, España.

Fauziah, N.; Zuhairi, A.; Rahman, A. (2010). *Journal of Hazardous Materials*, **174**, 299-306.

Felix-Cañedo, T.; Durán, J. C.; Jiménez, B. (2013). The occurrence and distribution of a group of organic micropollutants in Mexico City's water sources. *Science of the Total Environment* **454–455**, 109–118.

Foyo – Moreno, I.; Vida, J.; Alados - Arboledas, L. (1998). A Simple All Weather Model to Estimate Ultraviolet Solar Radiation (290–385 nm). *Journal of Applied Meteorology*, **38**, 1020 – 1026.

Gerischer<sup>†</sup>, H. y Heller, A. (1991). The role of oxygen in photooxidation of organic molecules on semiconductor particles, *The Journal of Physical Chemistry*, **95**, American Chemical Society.

Gerischer, H. (1995). Photocatalysis in aqueous solutions with small TiO<sub>2</sub> particles and the dependence of the quantum yield on particle size and light intensity. *Electrochimica Acta*, **40**, 10. 1277-1281.

Gernjak, W., Maldonado, M. I., Malato, S., Cáceres, J., Krutzler, T., Glaser, A. y Bauer, R. (2004). Pilot-plant treatment of olive mill wastewater (OMW) by solar TiO<sub>2</sub> photocatalysis and solar photo-Fenton. *Solar Energy*, **77**. Elsevier.

Gibson, R.; Durán, J. C.; León, K.; Chávez, A.; Jiménez, B. (2010). Accumulation and leaching potential of some pharmaceuticals and potential endocrine disruptors in soils irrigated with wastewater in the Tula Valley, Mexico. *Chemosphere* **81**, 1437–1445.

Gibson. R.; Becerril, E.; Silva, V.; Jimenez, B. (2007). Determination of acidic pharmaceuticals and potential endocrine disrupting compounds in wastewaters and spring waters by selective elution and analysis by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, **1169**, 31–39.

Godbole; Chakrabart (1991). Biodegradation in Upflow Anoxic Fixed Film-Fixed Bed Reactors of Resorcinol, Catechol and Phenol in Mono and Binary Substrates Matrices. *War. Res.* **25**, 9, pp. 1113 – 1120.

Goslich, R.; Dillert, R.; Bahnemann, D. (1997). Solar Water treatment: principles and Reactors. *Water Science and technology*, **35**, 4, 137 – 148.

Gubser, H. (1969). Probleme bei der Reinigung von Chemieabody weightässern. *Gas Wasser Abwasser*, **49**, 175 – 181.

Halman. M. M (1996 ). “Photodegradation of Water Pollutants”. CRC Press, USA

Harris, R. et al. (2012). Mercury in the Gulf of Mexico: Sources to receptors. *Environmental Research*, **119**, 42–52.

Hay, J. E.; Hanson, K. J. (1978). A satellite-based methodology for determining solar irradiance at the ocean surface during GATE. *Solar Energy*, **18**, 129 – 134.



Hecker et al. (2006). Terminology of Gonadal Anomalies in Fish and Amphibians Resulting from Chemical Exposures. *Rev Environ Contam Toxicol*, **187**, 103–131.

Henderson, M. A. (2011). A surface science perspective on TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Surface Science Reports* **66**, 185–297.

Hernández, P. P. (2014). Desintoxicación solar de aguas contaminadas en la planta solar con diferentes opciones de catalizadores. Tesis doctoral, en proceso. UNAM.

Herrmann, J. M. (2005). Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications, *Topics in Catalysis*, **34**, 1-4, 49 – 6, Springer Science.

Herrmann, J. M. (2010). Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **216**, 85–93.

Houas, A.; Lachheb, H.; Ksibi, M.; Elaloui, E.; Guillard, Ch. y Herrmann, J. (2001). Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied catalysis B: environmental*. **81**, 145-157.

Hurum, D.C.; Agrios, A.G.; Crist, S.E.; Gray, K.A.; Rajh, T.; Thurnauer, M.C. (2006). Probing reaction mechanisms in mixed phase TiO<sub>2</sub> by EPR. *J. Electron. Spectrosc. Rel. Phenom.*, **150**, 155-163.

Iqbal, M. (1983). An introduction to solar radiation. Academic Press. Canada. Page 41.

Jiang, H.; Endo, H.; Natori, H.; Nagai, M. y Kobayashi, K. (2009). Fabrication and efficient photocatalytic degradation of methylene blue over CuO/BiVO<sub>4</sub> composite under visible-light irradiation. *Materials Research Bulletin*, **44**, Elsevier.

Jiménez, Blanca (2001). La contaminación ambiental en México. Causas, efectos y tecnología apropiada. 2<sup>a</sup> edición, Limusa, México.

Kanna, M.; Wongnawa, S. (2008). *Materials Chemistry and Physics*, **110**, 166-175.

Kumar, S., Federov, A. G. y Gole, J. L. (2004). Photodegradation of ethylene using visible light responsive surfaces prepared from Titania nanoparticles slurries. *Applied catalysis*, **57**, Elsevier.

Latkar, M.; Chakrabarti, T. (1994). Resorcinol, Catechol and Hydroquinone Biodegradation in mono and binary substrate matrices in upflow anaerobic fixed-film fixed-bed reactors. *War, Res.*, **28**, 3, 599 – 60.

O' Leary, S. K.; Lim, P. K. (1997). On determining the optical gap associated with an amorphous semiconductor: a generalization of the Tauc model. *Solid State Communications*, **104**, *I*, 17-21.

Lee, S. H.; Yamasue, E.; Okumara, H.; Ishihara, K. (2009). Effect of oxygen and nitrogen concentration of nitrogen doped TiO<sub>x</sub> film as photocatalyst prepared by reactive sputtering, *Applied Catalysis A: General*, **371**, 179–190.

López-Velázquez, J. E. (2013). Modelos empíricos para la estimación de la radiación solar difusa en Xalapa, Veracruz. Tesis para obtener el grado de Licenciado en Ciencias Atmosféricas. Universidad Veracruzana, Facultad de Instrumentación electrónica.

Lunde, P. J. (1980). *Solar thermal engineering: space heating and hot water systems*. Wiley, USA.

Lynch, B. S.; Delzell, E. y Bechtel, D. (2002). Toxicology Review and Risk Assessment of Resorcinol: Thyroid Effects. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, **36**, 198–210, Elsevier.

Malato, S.; Blanco, J.; Richter, C.; Braun, B.; Maldonado, M. I. (1998). Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic species. *Appl. Catal. B: Environment*, **17**, 347 – 356.

Malato, S., et al (2000). Compound parabolic technology development to commercial solar detoxification applications. *Solar Energy*, **67**, 4 – 6, 317 – 330.

Malato, S.; Maldonado, M. I.; Blanco, J. (2007). Descontaminación de aguas de lavado de envases de plaguicidas mediante fotocatalisis solar. CIEMAT, España.

Matts, P. J. (2006). Solar Ultraviolet Radiation: Definitions and Terminology. *Dermatol Clin.*, **24**, 1 – 8.

Mayabadi, A. H.; Waman, V. S.; Kamble, M. M.; Ghosh, S. S.; Gabhale, B. B.; Rondiya, S. R.; Rokade, A. V.; Khadtare, S. S.; Sathe, V. G.; Pathan, H. M.; Gosavi, S. W.; Jadkar, S. R.. (2014). Evolution of structural and optical properties of rutile TiO<sub>2</sub> thin films synthesized at room temperatura by chemical bath deposition method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **75**, 182–187.

Méndez – Arriaga, F. (2012 – 2013). Estancia posdoctoral, UNAM.

Metcalf & Eddy (2004). *Wastewater Engineering, Treatment and Reuse*. Mc Graw-Hill, 4<sup>a</sup> edición, EE. UU.

Metcalfe, C.; Beddows, P.; Bouchot, G.; Metcalfe, T.; Li, H.; Lavieren, H. V. (2011). Contaminants in the coastal karst aquifer system along the Caribbean, coast of the Yucatan Peninsula, Mexico. *Environmental Pollution*, **159**, 991 – 97.

Mills A.; Lepre, A.; Elliott, N.; Bhopal, S.; Parkin, I. P.; O'Neill, S.A. (2003). Characterisation of the photocatalyst Pilkington Activ™: a reference film photocatalyst? *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **160**, 213–224.

MITI (1992). Data of existing chemicals based on the CSCL Japan. Tokyo, Ministry of International Trade and Industry, Chemicals Inspection & Testing Institute, Japan Chemical Industry Ecology-Toxicology & Information Center, pp. 3 – 19.

Moussavi, M. (1979) Effect of polar substituents on autoxidation of phenols. *Water Research*, **13**, 1125 – 1128.

NASA (2003). The Inconstant Sun. NASA Science, Science News. [http://science1.nasa.gov/science-news/science-at-nasa/2003/17jan\\_solcon/](http://science1.nasa.gov/science-news/science-at-nasa/2003/17jan_solcon/). Consulta: julio de 2013.

NASA (2013). Solar Radiation. Climate & Radiation Science Research Portal. <http://atmospheres.gsfc.nasa.gov/climate/index.php?section=136>.

Navntoft, L.C.; Fernandez-Ibañez, P.; Garreta, F. (2012). UV solar radiation on a tilted and horizontal plane: Analysis and comparison of 4 years of measurements. *Solar Energy*, **86**, 307–318.

Naz, R. K. (1999). *Endocrine Disruptors: Effects on Male and Female Reproductive System*, CRC Press, Boca Raton, FL.

Nezamzadeh – Ejhieh, A.; Hushmandrad, S. (2010). Solar photodecolorization of methylene blue by CuO/X zeolite as a heterogeneous catalyst. *Applied Catalysis A: General*, **388**, 149–159.

Novotna, P.; Krysa, J.; Maixner, J.; Kluson, P. y Novak, P. (2010). Photocatalytic activity of sol–gel TiO<sub>2</sub> thin films deposited on soda lime glass and soda lime glass precoated with a SiO<sub>2</sub> layer. *Surface & Coatings Technology*, **204**. Elsevier, 2570-2575.

NREL (2013a). Reference Solar Spectral Irradiance: Air Mass 1.5, <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>

NREL (2013b). Glossary of Solar Radiation Resource Terms. [http://rredc.nrel.gov/solar/glossary/gloss\\_g.html](http://rredc.nrel.gov/solar/glossary/gloss_g.html).

Ohtani, B.; Prieto-Mahaney, O. O.; Abe, Li, D.; Abe, R. (2010). What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and

photocatalytic activity test. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **216**, 179 – 182.

O' Leary, S. K.; Lim, P. K. (1997). On determining the optical gap associated with an amorphous semiconductor: a generalization of the Tauc Model. *Solid State Communications*, **104**, I, 17-21.

Orendorz, A.; Brodyanski, .; Lösch, J.; Bai, L. H.; Chen, Z. H.; Le, Y.K.; Ziegler, C.; Gnaser, H. (2007). Phase transformation and particle growth in nanocrystalline anatase TiO<sub>2</sub> films analyzed by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *Surface Science*, **601**, 4390–4394.

Pardeshi, S. K. y Patil, A. B. (2009). Solar photocatalytic degradation of Resorcinol a model endocrine disrupter in water using zinc oxide. *Journal of Hazardous Materials*, **163**, 403–409, Elsevier.

Pelizzetti, E.; Carlin, V.; Minero, C.; Grätzel, M. (1991). Enhancement of the rate of photocatalytic degradation on TiO<sub>2</sub> of 2-Chloro-phenol, 2,7 dichloro dibenzo dioxin and Atrazine by inorganic oxidizing species. *New J. Chem.* **15**, 5, 351 – 359.

Perbet, G., Filiol, C; Boule, P.; Lemaire, J. (1979). Photolyse et photo-oxydation des diphenols en solution aqueuse diluée. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, **76**, 89 – 96.

Petrovic, M.; Eljerrat, E.; Lopez de Alda, M. J.; Barceló, D. (2004). Endocrine disrupting compounds and other emerging contaminants in the environment: A survey on new monitoring strategies and occurrence data. *Anal Bioanal Chem.*, **378**, 549–562.

Pidwirny, M. (2006). *The Hydrologic Cycle. Fundamentals of Physical Geography*, 2<sup>a</sup> edicion. <http://www.physicalgeography.net/fundamentals/8b.html>

PMOD (2006). Solar Constant. Construction of a composite Total Solar Irradiance (TSI) Time Series from 1978 to present. <http://www.pmodwrc.ch/pmod.php?topic=tsi/composite/SolarConstant>.

Pozzo, R.L.; Baltanás, M.A.; Cassano, A.E. (1997). *Catalysis Today*, **39**, 3, 219-231.

Prieto, O.; Feroso, J.; Nuñez, Y.; del Valle, J. L.; Irusta, R. (2005) Decolouration of textile dyes in wastewaters by photocatalysis with TiO<sub>2</sub>. *Solar Energy*, **79**, 4, 376 – 383.

Przyrembel, H.; Heinrich-Hirsch, B.; Vieth, B. (2000). Exposition and health effects of residues in human milk. Capítulo en *Short and Long Term Effects of Breast Feeding on Child Health*, Editado por Berthold Koletzko et al., Kluwer Academic/Plenum Publishers.

Quiñonez - Juárez, L. A. (2013). Comunicación personal como responsable del instrumental de la Estación radiométrica de la Planta Solar.

Quiñonez, L. A.; Almanza, R. (2013). Modelo preliminar de radiación UV para la Republica Mexicana. Memorias del Primer Simposio Procesos Solares de Oxidación Avanzada. Instituto de ingeniería, México.

Rabl A. (1976) Optical and thermal properties of compound parabolic concentrators. *Solar Energy*, **18**, 497–511.

Rabl. A.; Goodman, N. B.; Winston, R. (1979). Practical design considerations for CPC solar collectors. *Solar Energy*, **22**, 373 – 381.

Ramalho, T.; Carvalho, H. W. P.; Batista, A. P. L.; Pérez, C. A.; Gobbi, A. L. (2009). Photocatalytic decomposition of methylene blue via Fenton mechanisms by silicon wafer doped with Au and Cu: a theoretical and experimental study. *J. Mater. Sci.*, **44**, 1029–1034.

Rotaru, C.; Nastate, S.; Tomozeiu, N. (1979). Amorphous Phase Influence on the Optical Bandgap of Polysilicon. *phys. stat. sol. (a)* **171**, 365.

Salmang, H. (1962). Fundamentos físico-químicos de la fabricación del vidrio. Aguilar, España.

Santos, J. B.; Villán, D. M.; Castrillo, A. M. (2011). Analysis and cloudiness influence on UV total irradiation. *International Journal of Climatology*, **31**, 451 – 460.

Scarisoreanu, M.; Alexandrescu, R.; Morjan, I.; Birjega, R.; Luculescu, C.; Popovici, E.; Dutu, E.; Vasile, E.; Danciu, V.; Herlin-Boime, N. (2013). Structural evolution and optical properties of C-coated TiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by laser pyrolysis. *Applied Surface Science*. In press.

SEMARNAT (2011). Estadísticas del agua en México. Edición 2011. CONAGUA, México.

Shammas (2007) Endocrine Disruptors. Capítulo de L. K. Wang et al., *Advances in Physico Chemical Treatment Technologies*. Elsevier.

Sharma, V.; Chandra Srivastava, V.; Prakash Kushwaha, J.; Deo Mall, I. (2010). Studies on biodegradation of Resorcinol in sequential batch reactor. *International Biodeterioration & Biodegradation*, **64**, 764 – 768.

Sigma – Aldrich (2013). Hojas de datos de seguridad de Resorcinol, Azul de Metileno y de los 3 tri hidroxi bencenos, <http://www.sigmaaldrich.com>.

Spencer, J.. (1971). Fourier series representation of the position of the sun. *Search*, **2**, 172.

- Sterrett, F. S. (1995). *Alternative Fuels and the Environment*. Lewis Publishers, USA.
- Silveyra, R., De la Torre, L., Antúnez, W., Collins, V. y Aguilar, A. (2005). Doping of TiO<sub>2</sub> with nitrogen to modify the interval of photocatalytic activation towards visible radiation. *Catalysis Today*, **107** – **108**.
- Stine, W., Harrigan, R. (1986). *Solar Energy Systems Design*. J. Wiley & Sons, USA.
- Subramanyam, R.; I. M. Mishra (2008). Co-degradation of Resorcinol and catechol in an UASB reactor. *Bioresource Technology*, **99**, 4147 – 4157.
- Taherian, H.; Rezanian, A.; Sadeghi, S.; Ganji, D. D. (2011). Experimental validation of dynamic simulation of the flat plate collector in a closed thermosyphon solar water heater. *Energy Conversion and Management* **52**, 301–307.
- Tauc, J.; Grigorovici, R.; Vancu, A. (1966). *Phys. Status Solidi*, **15**, 627.
- Threlkeld, J. L.; Jordan, R. C. (1958) *ASRAE Transactions*, **64**, 45.
- Treybal, R. E (1999). *Operaciones de transferencia de masa*, 2a ed., Mc Graw-Hill, México.
- Triendl, R. (2001), Genes may solve hormone-disrupter debate, *Nature*, **209**.
- UNEP (United Nations Environment Programme, 2010). *Sick Water? The central role of wastewater management in sustainable development*. Noruega.
- US EPA (2001). *Removal of endocrine disruptor chemicals using water treatment processes*, 625/R-00/015, Washington DC.
- US EPA (2013). *Laws and Executive Orders*, <http://water.epa.gov/lawsregs/lawsguidance/index.cfm>.
- US EPA (2013a). K. B., Paul, J. M. Hedge, M. J. Devito, K. M. Crofton. *Triclosan and endocrine disruption: evidence for alterations in thyroid hormone homeostasis*. Presentado en SETAC, 2007. [http://cfpub.epa.gov/si/si\\_public\\_record\\_Report.cfm?dirEntryID=175343](http://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_Report.cfm?dirEntryID=175343)
- Valdez, Enrique; Vázquez, Alba (2003). *Ingeniería de los sistemas de tratamiento y disposición de aguas residuales*. ICA, México.
- Van Niel, (1931). Photosynthesis of bacteria. *Arch. Mikrobiol.* **3** (1).
- Voiland, A. (2013). *SORCE's Solar Spectral Surprise*, NASA, USA, <http://www.nasa.gov/topics/solarsystem/features/solarcycle-sorce.html>.
- Wang, L.; Wang, N.; Zhu, L.; Yu, H.; Tang, H. (2008). *Journal of Hazardous Materials*, **152**, 93-99.

Wellens, H. (1990). Zur biologischen Abbaubarkeit mono- und disubstituierter Benzolderivate. Zeitschrift für Wasser- und Abwasserforschung, **23**, 85 – 98.

Welte, A.; Waldauf, C.; Brabec, C.; Wellmann, P. J. (2008). Application of optical absorbance for the investigation of electronic and structural properties of sol–gel processed TiO<sub>2</sub> films. Thin Solid Films, **516**, 7256–7259.

WHO (2002). Global solar UV index. A practical guide. Switzerland. World Health Organization.

WHO (2006). Concise International Chemical Assessment Document 71: Resorcinol. World Health Organization.

Wikipedia (2012a). Bernard Palissy. [http://es.wikipedia.org/wiki/Bernard\\_Palissy](http://es.wikipedia.org/wiki/Bernard_Palissy)

Wikipedia (2013a). S9 fraction, [http://en.wikipedia.org/wiki/S9\\_fraction](http://en.wikipedia.org/wiki/S9_fraction).

Winston, R., Miñano, J. C., Benitez, P. (2005) Nonimaging optics. Elsevier, U. K.

Woislowski, W. (1953). The Spectrophotometric Determination of Ionization Constants of Basic Dyes. Ionization Constants of basic dyes by Spectrophotometry. Vol. 75.

World Bank Group (2013). Renewables Freshwater Resources per capita. <http://data.worldbank.org/>.

WWAP (2012). The United Nations World Water Development Report 4: Managing Water Under Uncertainty and Risk. World Water Assessment Programme, UNESCO. Paris,

Yogi, D.; Kreith, F.; Kreider, J. (1999). Principles of Solar Engineering. 2<sup>nd</sup> edition. Taylor & Francis, USA.

Yu, J.; Yu, H.; Cheng, B.; Zhou, M.; Zhao, X. (2006). Enhanced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> powder (P25) by hydrothermal treatment. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **253**, 112 – 118.

Zapata, O.; Del Rio, M.; Domínguez, J.; Chan, R.; Ceja, V.; Gold, G. (2005). Preliminary studies of biochemical changes (ethoxycoumarin O-deethylase activities and vitellogenin induction) in two species of shrimp (*Farfantepenaeus duorarum* and *Litopenaeus setiferus*) from the Gulf of Mexico. Ecotoxicology and Environmental Safety, **61**, 98–104.

Zhang, J.; Xiao, X.; Nan, J. (2010). Journal of Hazardous Materials, **176**, 617-622.