



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería

Energía – Procesos y Uso Eficiente de Energía

Instituto de Ingeniería

**“Degradación de contaminantes presentes en agua
mediante fotocatalisis solar.”**

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

Presenta: Herrera Olivarez Gustavo

No. Cuenta: 40602225-1

Tutor principal:

Dr. Rafael Almanza Salgado, Instituto de Ingeniería.



**INSTITUTO
DE INGENIERÍA
UNAM**



México, D.F., enero del 2014.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
ENERGÍA – PROCESOS Y USO EFICIENTE DE ENERGÍA

DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES PRESENTES EN AGUA MEDIANTE
FOTOCATÁLISIS SOLAR

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

PRESENTA:
HERRERA OLIVAREZ GUSTAVO

TUTOR PRINCIPAL:
RAFAEL ALMANZA SALGADO, INSTITUTO DE INGENIERÍA

MÉXICO, D. F., ENERO 2014.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Morillón Gálvez David (Instituto de Ingeniería)

Secretario: Dr. Almanza Salgado Rafael (Instituto de Ingeniería)

Vocal: Dr. Ramírez Solís Jorge Fernando (Facultad de Química)

1^{er.} Suplente: Dr. Bernd Weber (Instituto de Ingeniería)

2^{do.} Suplente: Dra. Méndez Arriaga Fabiola (Instituto de Ingeniería)

Lugar donde se realizó la tesis: Instituto de Ingeniería, UNAM.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Almanza Salgado Rafael

FIRMA

Agradecimientos

Al Dr. Rafael Almanza Salgado del Instituto de Ingeniería por la oportunidad. Asimismo al CONACyT por la beca de maestría otorgada y a los compañeros del Grupo de Energía Solar del Instituto de Ingeniería por todo el apoyo para realizar este trabajo.

De igual forma se agradece el soporte económico otorgado por el Gobierno del Distrito Federal a través del Instituto de Ciencia y Tecnología bajo el proyecto PICSO 11/13 denominado “Aplicación de la energía solar Ultra-Violeta en reactores de Concentración-Parabólica-Compuesta (CPC) para la eliminación fotoquímica nanocatalítica de contaminantes presentes en efluentes industriales farmacéuticos” (número de referencia interna 2120 II-UNAM).

Así como también al proyecto PAPIIT IN107913 Remediación de efluentes no-biodegradables contaminados con sustancias "light" mediante procesos solares avanzados de oxidación fotoquímica.

Dedicatoria

A mis padres, quienes dentro de sus posibilidades me han apoyado y lo siguen haciendo, para que logre lo que me proponga. Ellos me han enseñado a nunca detenerme, a ser una buena persona, a buscar siempre ser mejor, a siempre ir hacia adelante y esforzarme para lograr mis objetivos (aunque en un principio el objetivo se vea muy lejano o parezca imposible). Les dedico este trabajo principalmente a ellos. ¡Gracias por ayudarme a lograr mis sueños y no dudar de mí!

A mis amigos que son las personas que han estado más cerca de mí en estos años en el posgrado impidiendo que me sienta solo, apoyándome y regañándome cuando era necesario, compartiendo conmigo momentos inolvidables.

A todos los compañeros, profesores del posgrado e investigadores que me brindaron sus conocimientos y me guiaron durante mi estancia para poder terminar este trabajo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por brindarme educación de calidad y demostrarme que lo importante no es si se cuenta con los recursos económicos para poder estudiar, sino la capacidad del estudiante y las ganas de ser mejor.

“Por mi raza hablará el espíritu.”

Tabla de contenido.

Índice de tablas.....	3
Índice de figuras.....	4
Abstract.....	7
Resumen.....	8
Justificación.....	9
Objetivos.....	10
Capítulo 1. Problemática del agua.....	11
1.1. Introducción.....	12
1.2. Contaminantes de preocupación emergente.....	12
1.2.1. Productos farmacéuticos.....	13
Capítulo 2. Procesos de Oxidación Avanzada (POAs).....	15
2.1. Introducción.....	16
2.2. Fotocatálisis Heterogénea.....	16
2.2.1. Aplicación de la radiación solar.....	19
2.3. Otros Procesos de Oxidación Avanzada.....	21
2.3.1. Ozonización.....	21
2.3.2. Fotólisis mediante radiación UV.....	22
2.3.3. Sistema UV/O ₃	22
2.3.4. Sistema UV/H ₂ O ₂	23
2.3.5. Sistema O ₃ /H ₂ O ₂	24
2.3.6. Sistema O ₃ /H ₂ O ₂ /UV.....	25
2.3.7. Método Fenton y Foto-Fenton.....	25
Capítulo 3. Reactivos y equipos de medición.....	26
3.1. Reactivos.....	27
3.1.1. Naproxeno.....	27
3.1.2. Dióxido de Titanio.....	27
3.1.3. Agua desionizada.....	28
3.2. Equipos de medición.....	29
3.2.1. Espectrofotómetro.....	29
3.2.2. Medidor de pH.....	29

3.2.3. Medidor de oxígeno disuelto.	29
Capítulo 4. Planta Solar (Equipos).....	30
4.1. Simulador Solar (SolarBox).	31
4.2. Concentrador de Canal Parabólico (CCP).....	32
4.3. Colector Parabólico Compuesto (CPC).	34
Capítulo 5. Preliminares no catalíticos.....	36
5.1. Adsorción.	37
5.2. Termólisis.....	39
5.3. Hidrólisis.	40
5.4. Fotólisis.....	40
Capítulo 6. Pruebas fotocatalíticas utilizando la SolarBox.	42
6.1. Generalidades.	43
6.2. Efecto de la concentración de TiO_2	43
6.3. Efecto del pH.	47
6.4. Efecto de la concentración de Naproxeno.....	49
Capítulo 7. Pruebas fotocatalíticas en CCP y CPC.	51
7.1. Generalidades.	52
7.2. Pruebas en el Concentrador de Canal Parabólico (CCP).....	52
7.3. Pruebas en el Colector Parabólico Compuesto (CPC).....	54
Conclusiones.....	57
Anexos.....	59
A.1. Potenciales horarios de operación en la Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM.	60
A.2. Degradación de Naproxeno vía fotocátalisis heterogénea, con un simulador solar (SolarBox) utilizando como catalizador TiO_2 P-25 y P-331.	68
A.2.1. Sección experimental.	68
A.2.2. Resultados.....	69
A.2.3. Conclusiones.	71
A.3. Imágenes.	73
Fuentes.....	78

Índice de tablas.

Tabla 1. Contaminantes de preocupación emergente (adaptado de [6]).....	13
Tabla 2. Propiedades de varios semiconductores (adaptado de [33]).....	19
Tabla 3. Contribuciones de la vía directa en la ozonización de algunos compuestos orgánicos (adaptado de [33]).	21
Tabla 4. Comparación de las constantes cinéticas de las reacciones del ozono y el radical hidroxilo con varios compuestos orgánicos (adaptado de [33]).	23
Tabla 5. Degradación de compuestos mediante el sistema O ₃ /H ₂ O ₂ /UV (adaptado de [33]).	25
Tabla 6. Propiedades del Naproxeno.	27
Tabla 7. Propiedades del TiO ₂ Degussa P-25 (adaptado de [15]).	28
Tabla 8. Valores de PZC para algunos materiales (adaptado de [59]).	38
Tabla 9. Valores de NPX/NPX ₀ después de 72 h de agitación.	38
Tabla 10. Parámetros de la prueba de fotólisis.	40
Tabla 11. Porcentajes de la degradación de Naproxeno variando la concentración de TiO ₂ P-25.....	44
Tabla 12. Parámetros para los cálculos de energía acumulada en la SolarBox.	45
Tabla 13. Constantes de pseudo-primer orden para la degradación de Naproxeno variando la concentración de TiO ₂ P-25.	46
Tabla 14. Porcentajes de la degradación de Naproxeno variando el pH.	47
Tabla 15. Constantes de pseudo-primer orden para la degradación de Naproxeno variando el pH. ...	48
Tabla 16. Porcentajes de degradación de Naproxeno variando la concentración de éste.	49
Tabla 17. Constantes de pseudo-primer orden para la degradación de Naproxeno variando la concentración de éste.	50
Tabla 18. Parámetros para los cálculos de energía acumulada en el Concentrador de Canal Parabólico (CCP).....	52
Tabla 19. Constantes de pseudo-primer orden para la degradación de Naproxeno en el CCP variando la concentración de TiO ₂ P-25	54
Tabla 20. Parámetros para los cálculos de energía acumulada en el Colector Parabólico Compuesto (CPC).....	54
Tabla 21. Constantes de pseudo-primer orden para la degradación de Naproxeno en el CCP variando la concentración de TiO ₂ P-25.	56
Tabla 22. Parámetros de los diferentes sistemas de reacción.	57
Tabla 23. Irradiación global total por hora disponible para el primer semestre del año (obtenido con Autodesk® Ecotect® Analysis 2011) e Irradiación UV estimada para la Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM.	62
Tabla 24. Irradiación global total por hora disponible para el segundo semestre del año (obtenido con Autodesk® Ecotect® Analysis 2011) e Irradiancia UV estimada para la Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM.	63
Tabla 25. Irradiación global total mensual disponible para el primer semestre del año (obtenido con Autodesk® Ecotect® Analysis 2011) e Irradiancia UV estimada para la Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM.	64

Tabla 26. Irradiación global total mensual disponible para el segundo semestre del año (obtenido con Autodesk® Ecotect® Analysis 2011) e Irradiancia UV estimada para la Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM.	65
Tabla 27. Irradiación global total disponible (obtenido con Autodesk® Ecotect® Analysis 2011) e Irradiancia UV estimada para la Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM.	66
Tabla 28. Porcentajes de la degradación de Naproxeno utilizando TiO ₂ P-25.	70
Tabla 29. Porcentajes de la degradación de Naproxeno utilizando TiO ₂ P-331.	70
Tabla 30. Degradación de Naproxeno utilizando TiO ₂ P-331 a diferentes valores de pH.	71

Índice de figuras.

Figura 0. Espectro Solar y la región UV (adaptado de [47]).....	9
Figura 1. Sargento de la armada de E. U. dándole a beber agua a una niña (Adaptado de [51]).	11
Figura 2. Instalaciones de la Unidad de Tratamiento Solar de Aguas de la Plataforma Solar de Almería (Adaptado de [53]).....	15
Figura 3. Diagrama energético de un semiconductor durante la foto-excitación.	17
Figura 4. Comportamiento de electrones y huecos en una partícula de semiconductor iluminado en contacto con un electrolito (adaptado de [33]).	18
Figura 5. Vista de la Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM.	26
Figura 6. Estructura del Naproxeno (izquierda) y del Naproxeno sódico (derecha) [49].....	27
Figura 7. Dióxido de titanio P-25 utilizado para este trabajo.	28
Figura 8. Tanque donde se almacena el agua desionizada en la Planta Solar del II-UNAM.....	28
Figura 9. Espectro de absorción del Naproxeno obtenido con el espectrofotómetro.	29
Figura 10. Medidor de pH utilizado.	29
Figura 11. Medidor de oxígeno disuelto utilizado.	29
Figura 12. Vista aérea de la Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM (adaptado de [48]). .	30
Figura 13. SunTest XLS + ATLAS.	31
Figura 14. Foto-reactor de cristal.	31
Figura 15. Esquema del sistema de reacción utilizado con la SolarBox.	32
Figura 16. Orientación Este-Oeste del Concentrador de Canal Parabólico.....	32
Figura 17. Concentrador de Canal Parabólico de la Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM utilizado para realizar experimentos de fotocátalisis solar.....	33
Figura 18. Sistema de seguimiento solar.	33
Figura 19. Motor que hace girar la estructura del CCP.	34
Figura 20. Esquema del sistema de reacción utilizado con el CCP.	34
Figura 21. Colector Parabólico Compuesto de la Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM utilizado para realizar experimentos de fotocátalisis solar.....	35
Figura 22. Esquema del sistema de reacción utilizado con el CPC.	35
Figura 23. Laboratorio de la planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM.....	36
Figura 24. Polarización superficial como función del pH (adaptado de [59]).....	37

Figura 25. Mecanismo de adsorción ilustrando la protonación-desprotonación de grupos hidroxilo en superficies de óxidos (los cuales son neutrales en el PZC).....	37
Figura 26. Sistema utilizado para las pruebas de termólisis.	39
Figura 27. Gráfica de la prueba de termólisis.....	39
Figura 28. Celda de cuarzo con la que se analizaron las muestras en el espectrofotómetro.	40
Figura 29. Sistema utilizado para realizar la fotólisis.....	41
Figura 30. Gráfica que muestra el proceso de degradación mediante la fotólisis.	41
Figura 31. SolarBox con el foto-reactor en su interior.....	42
Figura 32. Esquema del sistema utilizado para realizar los experimentos.	43
Figura 33. Resultados de la degradación de Naproxeno variando la concentración de TiO_2 P-25 en función del tiempo.....	44
Figura 34. Resultados de la degradación de Naproxeno variando la concentración de TiO_2 P-25 en función de la energía acumulada (Q).	45
Figura 35. Constantes de pseudo-primer orden para la degradación de Naproxeno variando la concentración de TiO_2 P-25 de 0 a 0.05 g/L.	46
Figura 36. Constantes de pseudo-primer orden para la degradación de Naproxeno variando la concentración de TiO_2 P-25 de 0.05 a 0.5 g/L.	46
Figura 37. Resultados de la degradación de Naproxeno variando el pH en función del tiempo.	47
Figura 38. Resultados de la degradación de Naproxeno variando el pH en función de la energía acumulada (Q).	48
Figura 39. Constantes de pseudo-primer orden para la degradación de Naproxeno variando el pH... ..	48
Figura 40. Resultados de la degradación de Naproxeno variando la concentración de éste en función del tiempo.	49
Figura 41. Resultados de la degradación de Naproxeno variando la concentración de éste en función de la energía acumulada (Q).	50
Figura 42. Constantes de pseudo-primer orden para la degradación de Naproxeno variando la concentración de éste.....	50
Figura 43. Vista del campo de concentradores de la Planta Solar del II-UNAM.....	51
Figura 44. Sistema de reacción utilizado con el CCP.....	53
Figura 45. Resultados de la degradación de Naproxeno en el CCP variando la concentración de TiO_2 P-25 en función de la energía acumulada (Q).	53
Figura 46. Constantes de pseudo-primer orden para la degradación de Naproxeno en el CCP variando la concentración de TiO_2 P-25.	54
Figura 47. Sistema de reacción utilizado con el CPC.....	55
Figura 48. Resultados de la degradación de Naproxeno en el CPC variando la concentración de TiO_2 P-25 en función de la energía acumulada (Q).	55
Figura 49. Constantes de pseudo-primer orden para la degradación de Naproxeno en el CCP variando la concentración de TiO_2 P-25.	56
Figura 50. Vista del Jardín Botánico de la UNAM, al lado de la Planta Solar del II-UNAM.....	59
Figura 51. Pantalla de bienvenida del software Autodesk® Ecotect® Analysis 2011.....	60
Figura 52. Representación de las trayectorias solares para la Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM (obtenida con Autodesk® Ecotect® Analysis 2011).....	60

Figura 53. Gráfica solar con proyección equidistante para la Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM (obtenida con Autodesk® Ecotect® Analysis 2011).....	61
Figura 54. Representación en 3D de las trayectorias solares para la Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM (obtenida con Autodesk® Ecotect® Analysis 2011).....	61
Figura 55. . Gráfica de la irradiación UV estimada total para cada mes de acuerdo a la Tabla 27.....	66
Figura 56. Imagen de la SolarBox SunTest XLS+ ATLAS utilizada en los experimentos.....	68
Figura 57. Foto-reactor utilizado en los experimentos.....	68
Figura 58. Esquema del sistema utilizado para realizar los experimentos.	69
Figura 59. Resultados de la degradación de Naproxeno utilizando TiO ₂ P-25.	69
Figura 60. Resultados de la degradación de Naproxeno utilizando TiO ₂ P-331.	70
Figura 61. Resultados de la degradación de Naproxeno utilizando 1 g/L de TiO ₂ P-331 a diferentes valores de pH.....	71
Figura 62. Interior de la cámara de la SolarBox.....	73
Figura 63. Sistema utilizado para las pruebas en la SolarBox.....	73
Figura 64. Vista posterior del sistema de reacción del CCP.	74
Figura 65. Vista del tubo de cristal del CCP.	74
Figura 66. Agitador utilizado en el sistema de reacción del CCP.....	75
Figura 67. Contenedor del sistema de reacción del CCP.....	75
Figura 68. Bomba utilizada en el sistema de reacción del CCP.	76
Figura 69. Planta de tratamiento de la Planta Solar del II-UNAM para obtener agua desionizada.	76
Figura 70. Contenedor donde se guardan los residuos de los experimentos.	77
Figura 71. Destilador solar utilizado para concentrar los residuos de los experimentos.	77

Abstract.

One of the ways for taking advantage of solar energy are the photochemical applications and the heterogeneous photocatalysis is one of these. The Solar Plant of the Engineering Institute (UNAM) have different equipment to perform this kind of experiments, but in order to ensure a proper use of energy and reagents, tests at laboratory were necessary. For these tests Naproxen is used as a contaminant (Monitoring of the concentration of naproxen was carried out using a UV / Vis spectrophotometer) and a solar simulator (SolarBox) as photon source in order to observe the level of degradation that can be achieved with TiO_2 P-25. To then perform some tests using solar energy as a source of photon in reactors type CPC (Compound Parabolic Collector) and CCP (Parabolic Channel Concentrator) to evaluate the degradation levels that can be achieved.

In the three reaction systems the kinetic constants of pseudo-first order (k) with respect to the initial concentration of naproxen were determined. Of all the results it can be concluded that in the SolarBox (in the range 0 to 0.5 g / L of TiO_2 P-25) in the CCP (in the range of 0 to 0.05 g / L of TiO_2 P-25) and CPC (in the range of 0 to 0.05 g / L of TiO_2 P-25) as we increase the amount of catalyst, the degradation percentage and the k value also do. Because each reaction system has different parameters is not possible to compare directly, but from what was observed with the SolarBox is possible to extrapolate the effects observed to the other systems.

Finally, this work has helped the development of the reaction systems of the Solar Plant (Engineering Institute-UNAM), which may be used by other students coming to study different pollutants with different variations. And ultimately the degradation of water pollutants by solar photocatalysis appears to be a process that must be analyzed in greater depth in order to establish the economic viability at industrial scale (in Mexico).

Resumen.

Una de las formas para el aprovechamiento de la energía solar son las aplicaciones fotoquímicas, y una de estas aplicaciones es la fotocátalisis heterogénea. En la Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM se tienen diferentes equipos para poder realizar experimentos de este tipo, pero con el objetivo de asegurar un uso adecuado de energía y reactivos, se hizo necesaria la realización de pruebas a nivel laboratorio utilizando un simulador solar (SolarBox). Para estas pruebas se utiliza Naproxeno como contaminante (El seguimiento de la concentración de Naproxeno fue llevado a cabo utilizando un espectrofotómetro UV/Vis) y una SolarBox como fuente de fotones con el fin de observar el nivel de degradación que se puede conseguir con TiO_2 P-25.

Para posteriormente realizar algunas pruebas de degradación de Naproxeno utilizando energía solar como fuente de irradiación en reactores tipo CPC (Colector Parabólico Compuesto) y tipo CCP (Concentrador de canal parabólico) para evaluar los niveles de degradación que se pueden obtener.

Antes de iniciar las pruebas fotocatalíticas, se realizaron varias pruebas preliminares: adsorción, termólisis, hidrólisis y fotólisis. Pero ninguno de los efectos obtenidos fue de gran importancia comparado con lo que se espera de la fotocátalisis.

Debido a que cada sistema de reacción posee parámetros diferentes no es tan simple compararlos directamente, pero a partir de lo observado con la SolarBox es posible extrapolar los efectos observados hacia los otros sistemas.

En los tres sistemas de reacción se determinaron las constantes cinéticas de pseudo-primer orden con respecto a la concentración inicial de Naproxeno sódico. De todos los resultados encontrados se puede concluir que en la SolarBox (en el intervalo de 0 a 0.5 g/L de TiO_2 P-25), en el CCP (en el intervalo de 0 a 0.05 g/L de TiO_2 P-25) y en el CPC (en el intervalo de 0 a 0.05 g/L de TiO_2 P-25) conforme vamos aumentando la cantidad de catalizador el porcentaje de degradación y el valor de k también lo hacen.

Cuando se realiza fotocátalisis con el catalizador en suspensión como en este caso, es necesario incorporar una etapa de separación del catalizador y el agua tratada. Para reducir la saturación del filtro o una posible ruptura de este, de acuerdo a la experiencia obtenida al realizar estos experimentos se recomienda utilizar una concentración de TiO_2 P-25 entre 0.01 y 0.05 g/L.

Por último, este trabajo ha servido para la puesta a punto de los sistemas de reacción de la Planta Solar del II-UNAM, los cuales podrán ser utilizados próximamente por otros compañeros para el estudio de diferentes contaminantes, con diferentes variaciones. Y a fin de cuentas la degradación de contaminantes presentes en agua mediante fotocátalisis solar resulta ser un proceso que debe ser analizado en mayor profundidad de cara a establecer su viabilidad económica en México a escala industrial.

Justificación.

Entre las muchas formas para el aprovechamiento de la energía solar existen las aplicaciones fotoquímicas (aquellas en que se utilizan a los fotones para poder realizar reacciones químicas) y una de estas aplicaciones es la fotocátalisis heterogénea.

Esta consiste básicamente en aprovechar la radiación UV del espectro solar (La radiación UV representa el 5 % del espectro solar, ver Figura 0) para la formación de radicales hidroxilo (altamente oxidantes) en presencia de un fotocatalizador (semiconductores como el TiO_2), los cuales contribuyen a la mineralización de los compuestos contaminantes presentes en aguas residuales.

Por este método las reacciones químicas ocurren mediante un proceso redox sobre la superficie de un semiconductor irradiado con luz UV, encontrándose resultados exitosos en la purificación de aguas contaminadas con compuestos orgánicos e inorgánicos.

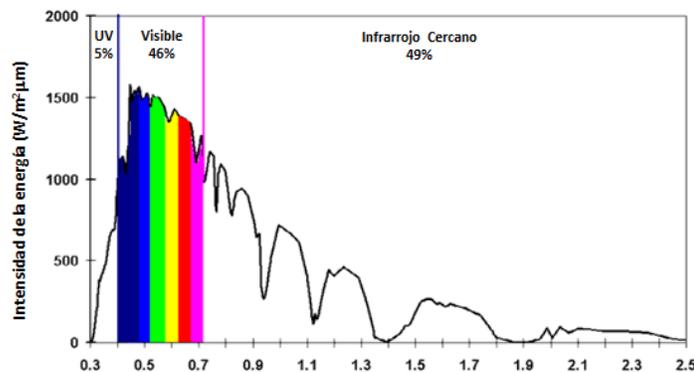


Figura 0. Espectro Solar y la región UV (adaptado de [47]).

La descomposición de contaminantes en agua mediante tratamientos químicos ha sido la práctica habitual en el tratamiento de aguas. Comúnmente se utilizan oxidantes (como el reactivo Fenton, el peróxido de hidrógeno, el permanganato de potasio o el persulfato de sodio); estos compuestos tienen una eficacia limitada, pues no logran la degradación completa de las moléculas contaminantes y se dificulta la degradación con bajas concentraciones de contaminantes. Además, el consumo permanente de oxidante impone costos adicionales a los procesos arriba mencionados. Por ello una alternativa a estas prácticas consiste en emplear la fotocátalisis mediante semiconductores.

Por diversas razones, el proceso de tratamiento y/o purificación de aguas mediante fotocátalisis heterogénea con dióxido de titanio como catalizador es, hoy por hoy, una de las aplicaciones fotoquímicas que más interés ha despertado entre la comunidad científica internacional. Por un lado, la fotocátalisis heterogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes [11]. Por otro lado, la posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía, le otorga un importante y significativo valor medioambiental [43]; el proceso, constituye un claro ejemplo de tecnología sostenible.

Y con el fin de asegurar un uso adecuado de energía y reactivos, se hace necesaria la realización de pruebas a nivel laboratorio utilizando un simulador solar (SolarBox); trayendo consigo la posibilidad de encontrar las condiciones de trabajo idóneas y poder realizar mayor número de pruebas preliminares.

Objetivos.

- Lograr la degradación de Naproxeno en solución acuosa mediante fotocátalisis heterogénea con dióxido de Titanio, utilizando un simulador solar (SolarBox). Para después escalarlo a los reactores de la Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM.
- Realizar algunas pruebas de degradación de Naproxeno utilizando energía solar como fuente de irradiación en reactores tipo CPC <Colector Parabólico Compuesto > y tipo CCP <Concentrador de Canal Parabólico> para evaluar los niveles de degradación que se pueden obtener.

Capítulo 1. Problemática del agua.

En este capítulo se abarca el problema del agua potable, especialmente lo relacionado con los contaminantes de preocupación emergente. Haciendo énfasis en los productos farmacéuticos; esto porque el contaminante utilizado para realizar las pruebas experimentales de este trabajo (Naproxeno) pertenece a este grupo, específicamente a los anti-inflamatorios no esteroideos.



Figura 1. Sargento de la armada de E. U. dándole a beber agua a una niña (Adaptado de [51]).

1.1. Introducción.

La protección y conservación de los recursos naturales constituye hoy día una de las principales preocupaciones sociales. Entre estos recursos naturales destaca sobremanera el agua como un bien preciado y escaso, lo que lleva a la necesidad de su adecuado uso y reciclaje. Así, las normativas legales imponen criterios cada vez más estrictos para lograr una mayor y mejor depuración de las aguas. Las operaciones de tratamiento terciario, actualmente implantadas en las depuradoras, como ósmosis inversa o adsorción con carbón activado (procesos que obtienen una fracción diluida y otra muy concentrada en el contaminante, aunque no lo degradan), muy a menudo, parecen no ser suficientemente eficaces para conseguir aguas con un mínimo contenido en los contaminantes más persistentes (plaguicidas, fenoles, disolventes, etc.). Por ello, resultan necesarias otras etapas de tratamiento que logren este objetivo. En este sentido los procesos de oxidación avanzada (POAs) posiblemente constituyan en un futuro próximo uno de los recursos tecnológicos más utilizados en el tratamiento de aguas contaminadas con productos orgánicos procedentes de efluentes industriales (industrias químicas, agroquímicas, textiles, de pinturas, etc.), que no son tratables mediante técnicas convencionales debido a su elevada estabilidad química y/o baja biodegradabilidad.

1.2. Contaminantes de preocupación emergente.

El desarrollo de nuevos y más sensibles métodos analíticos en la determinación de compuestos químicos presentes en diferentes medios acuáticos, ha permitido determinar la presencia de otros contaminantes denominados contaminantes de preocupación emergente, los cuales se definen como previamente desconocidos o no reconocidos, y por tanto, se desconoce su impacto en el medio ambiente. Por todo ello, organismos como la Organización Mundial de la Salud (OMS) o la Agencia para la Protección del Medio Ambiente (EPA), tienen como líneas de investigación prioritarias el estudio de los contaminantes de preocupación emergente. Esto indica que existe una preocupación en este sentido y, el estudio y control de los contaminantes emergentes empieza a ser una prioridad.

Esta clase de contaminantes tienen su origen en productos que usamos diariamente, como detergentes, cosméticos, fármacos, que acaban llegando a las aguas residuales, o directamente al medio marino debido al desarrollo de actividades en las zonas costeras, como son las portuarias, pesqueras o recreativas. Los tratamientos llevados a cabo para la depuración del agua residual, normalmente no eliminan este tipo de contaminantes, pasando así al medioambiente y pudiendo ocasionar impactos no deseados, haciendo necesario un control de estos contaminantes tanto a la entrada como a la salida de las estaciones depuradoras, así como de muestras tomadas directamente de las zonas costeras. Actualmente se están llevando a cabo numerosos estudios desde la comunidad científica, en relación al impacto de dichos contaminantes en la biota, así como en materia de salud pública y en el medio ambiente en general. La tabla de la página siguiente muestra distintas clases de contaminantes emergentes, estudiados a nivel internacional, con los ejemplos de sustancias específicas para cada una de las clases definidas.

Tabla 1. Contaminantes de preocupación emergente (adaptado de [6])

Clase de contaminante		Ejemplo
Productos farmacéuticos	Antibióticos de uso médico y veterinario	Trimetropina, eritromicina, lincomicina, sulfametoxazola.
	Medicamentos analgésicos y anti-inflamatorios	Codeína, ibuprofeno, ácido acetilsalicílico, naproxeno, diclofenaco.
	Medicamentos psiquiátricos	Diazepam, fluoxetina, carbamazepina.
	Reguladores de lípidos	Bezafibrato, ácido clofibrico, atorvastatina.
	β -bloqueadores	Metroprolol, propanolol, timolol, atenolol.
	Medios de contraste de Rayos X	Iopromide, iopamidol, diatrizoato.
Productos de cuidado personal	Perfumes	Fragancias, policíclicos y macrocíclicos.
	Agentes de protección solar	Benzofenona, metilbenzilidene cambor.
	Repelentes de insectos	N,N-dietiltoluamida.
Antisépticos		Triclosan, clorofeno.
Detergentes tensoactivos y sus metabolitos		Alquilfenoles etoxilados, alquilfenoles carboxilados.
Retardadores de llama		Difenil éteres polibromados (PBDEs), tetrabromo bisfenol A.
Aditivos y agentes industriales		Agentes quelantes (EDTA), sulfonados aromáticos.
Aditivos de gasolina		Dialquil éteres, Metil-t-butil éter (MTBE).
Subproductos de desinfección		Yodo-THMs, bromoácidos, bromoacetnitrilos.

1.2.1. Productos farmacéuticos

De todos los contaminantes de preocupación emergente, los que probablemente suscitan mayor preocupación y estudio en los últimos años son los fármacos. El consumo de fármacos se cifra en toneladas por año, y muchos de los más usados, entre ellos los antibióticos, se emplean en cantidades similares a las de los pesticidas [28].

Las primeras evidencias de la presencia de fármacos en el medio acuático se produjeron en los años 70 con la identificación en aguas residuales en E. U. del ácido clofibrico, que es el metabolito activo de varios reguladores de lípidos en sangre (clofibrato, etofilin clofibrato, y etofibrato). Sin embargo, no ha sido hasta principios de la década de los 90 que el tema de los fármacos en el medio ambiente ha surgido con fuerza, como demuestran los numerosos artículos publicados desde entonces, los cuales han despertado un gran interés científico y social.

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

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

Los fármacos que se han detectado en el medio ambiente acuático, ya sea directamente o sus metabolitos, incluyen anti-inflamatorios, antibióticos, antiepilépticos, β -bloqueantes, reguladores de lípidos, medios de contraste en rayos X, anticonceptivos orales, esteroides y otros, como broncodilatadores, tranquilizantes, etc. [21].

Las concentraciones a las que se han encontrado en aguas superficiales (como consecuencia de una eliminación incompleta en las plantas de depuración de aguas) o en aguas subterráneas (debido a la escasa atenuación que experimentan algunos compuestos durante la filtración a través de suelos) se sitúan normalmente en el rango de ng/L o $\mu\text{g/L}$, mientras que en suelos y sedimentos, en donde pueden persistir durante largos periodos de tiempo (la vida media del ácido clofíbrico, por ejemplo, se estima en 21 años), alcanzan concentraciones de hasta g/Kg [21]. Pero lo que ha despertado una mayor preocupación ha sido el hallazgo de algunos de ellos (como el ibuprofeno, el diclofenaco, la carbamacepina, o el ácido clofíbrico) en aguas potables.

En muchos casos, las consecuencias de su presencia en el medio ambiente no están aún claras, pero en otros el riesgo parece evidente, y alarmante. Así, por ejemplo, el diclofenaco, aparte de afectar a los riñones en los mamíferos, se ha asociado (como consecuencia de su uso en veterinaria) con la desaparición de los buitres blancos en la India y Pakistán, lo que supone un desastre ecológico comparable al acontecido en el pasado con el DDT [18].

1.2.1.1. Anti-inflamatorios no esteroideos.

Los analgésicos y anti-inflamatorios se emplean principalmente para combatir el dolor y su forma de acción es inhibiendo la síntesis de compuestos involucrados en la respuesta inflamatoria.

Los antiinflamatorios no esteroideos (NSAID por sus siglas en inglés) actúan por inhibición, reversible o irreversible, de una o ambas de las dos isoformas de la enzima ciclooxigenasa (COX-1 y COX-2), la cual cataliza la síntesis de diferentes prostaglandinas. Estas drogas son comúnmente utilizadas en el tratamiento de inflamaciones y dolor y para aliviar la fiebre, y algunas veces son utilizadas para el tratamiento de largo plazo de enfermedades reumáticas [18].

Ya que los NSAID inhiben no sólo la síntesis de prostaglandina, muchos efectos colaterales, por lo menos luego de un largo periodo de tratamiento, están relacionados con la función fisiológica de las prostaglandinas. En los riñones, las prostaglandinas están involucradas en la mantención del equilibrio entre la vasoconstricción y la vasodilatación de los vasos sanguíneos. El daño renal y la falla renal, después de un tratamiento crónico con NSAID, parecen ser provocados por la falta de prostaglandinas en los procesos de vasodilatación-inducción [18].

Capítulo 2. Procesos de Oxidación Avanzada (POAs).

En este capítulo se aborda el concepto y los principales procesos de oxidación avanzada. Especialmente en la Fotocatálisis Heterogénea y la aplicación de la radiación solar a esta, ya que la mayoría de los experimentos realizados para este trabajo son de este tipo de proceso.



Figura 2. Instalaciones de la Unidad de Tratamiento Solar de Aguas de la Plataforma Solar de Almería (Adaptado de [53]).

2.1. Introducción.

Los procesos de oxidación avanzada pueden definirse como procesos que implican la formación de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) de potencial de oxidación ($E^\circ = 2.8 \text{ V}$) mucho mayor que el de otros oxidantes tradicionales (ozono 2.07 V, agua oxigenada 1.78 V, dióxido de cloro 1.57 V, cloro 1.36 V, etc.), considerado el segundo mejor agente oxidante [24]. Estos radicales al ser agentes oxidantes muy enérgicos, son capaces de oxidar compuestos orgánicos principalmente por abstracción de hidrógeno o por adición electrofílica a dobles enlaces generándose radicales orgánicos libres ($\text{R}\bullet$) que reaccionan a su vez con moléculas de oxígeno formando un peroxiradical, iniciándose una serie de reacciones de degradación oxidativa que pueden conducir a la completa mineralización del contaminante. Igualmente, los radicales hidroxilo pueden atacar a los anillos aromáticos en posiciones ocupadas por un halógeno. Si bien los radicales hidroxilo tienen una elevada reactividad, sin embargo, su efectividad degradativa no siempre es elevada y pueden producir reacciones lentas con determinadas moléculas como son los compuestos clorados de cadena corta.

Una de las características más positivas de los POAs es su capacidad potencial para llevar a cabo una profunda mineralización de los contaminantes orgánicos y oxidación de compuestos inorgánicos hasta dióxido de carbono e iones como cloruros, nitratos, etc.

Además de tener una reactividad no selectiva con una inmensa mayoría de compuestos orgánicos, hecho especialmente interesante si se quiere evitar la presencia de subproductos potencialmente tóxicos procedentes de los contaminantes originales que sí pueden originarse mediante otros métodos que no consiguen la oxidación hasta sus últimas consecuencias.

2.2. Fotocátalisis Heterogénea.

Los catalizadores son sustancias que modifican la velocidad de las reacciones químicas, sin sufrir ellas una alteración química permanente. Los catalizadores no actúan sólo por presencia, sino que toman parte activa en las reacciones, formando con los reactivos ciertos compuestos intermedios, que después se descomponen y regeneran el catalizador.

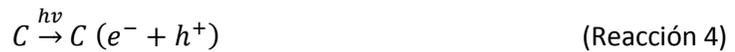
El término fotocátalisis implica la combinación de fotoquímica con catálisis. Ambos, luz y catalizador, son necesarios para alcanzar o acelerar una reacción química. Así, la fotocátalisis puede ser definida como la "aceleración de una fotorreacción mediante la presencia de un catalizador".

Los procesos heterogéneos emplean semiconductores (sólidos en suspensión acuosa o gaseosa) para la catálisis. Toda descripción del mecanismo de una fotorreacción comienza con la absorción de un fotón. En el caso de los procesos catalíticos homogéneos (reacciones 1, 2 y 3), la interacción de especies capaces de absorber fotones (complejos de metales de transición, colorantes orgánicos, etc.), un sustrato o reactivo (el contaminante) y luz pueden conducir a la modificación química del sustrato. La especie capaz de absorber fotones (C) es activada y acelera el proceso por interacción a través de un estado de excitación (C^*).





En el caso de la fotocátalisis heterogénea (reacciones 4, 5 y 6), la interacción de fotones produce la aparición de pares electrón/hueco (e^- y h^+), siendo el catalizador un semiconductor (TiO_2 , ZnO , etc.). En este caso, los electrones excitados son transferidos a especies reducibles (Ox_1) al mismo tiempo que el catalizador acepta electrones provenientes de especies oxidables (Red_2) que ocupan los huecos. En ambas direcciones, el flujo neto de electrones es nulo y el catalizador permanece inalterado.



El concepto de fotocátalisis heterogénea es simple: el uso de un semiconductor sólido estable bajo irradiación para estimular una reacción en la interfase sólido/líquido. Por definición, el sólido puede ser reutilizado después de actuar en el sistema redox sin sufrir cambios significativos.

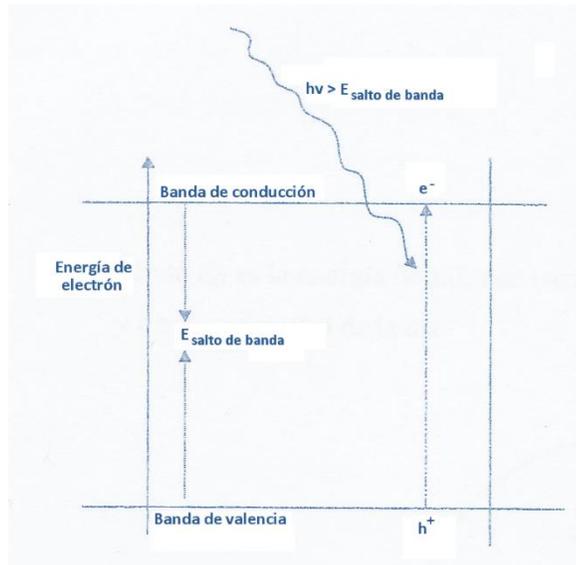


Figura 3. Diagrama energético de un semiconductor durante la foto-excitación.

Quando un semiconductor está en contacto con un electrolito conteniendo un par redox, la transferencia de carga ocurre a través de la interfase sólido-líquido como consecuencia de la diferencia de potencial entre las dos fases. Se forma un campo eléctrico en la superficie del semiconductor y las bandas se curvan con la forma del campo eléctrico desde el interior del semiconductor hacia la superficie. Durante la foto-excitación (figura 3), cuando un fotón de energía suficiente es absorbido, las bandas curvadas adquieren las condiciones necesarias para la separación de cargas (par e^-/h^+).

En el caso de partículas de semiconductor, no hay contacto óhmico para extraer la mayoría de pares e^-/h^+ y transferirlas por un conductor externo hacia un segundo electrodo. Esto significa que las dos cargas del par reaccionarían en la interfase semiconductor/electrolito con especies en disolución. En estas condiciones la cantidad de carga transferida al electrolito debe ser igual y opuesta por cada una de las dos cargas del par. Cuando los pares e^-/h^+ son generados en una partícula de semiconductor, ambos migran desde el interior de la partícula del semiconductor hacia la superficie. Si los pares son separados lo suficientemente rápido pueden ser usados para reacciones químicas en la superficie del fotocatalizador como, por ejemplo, la oxidación o reducción de contaminantes (Figura 4).

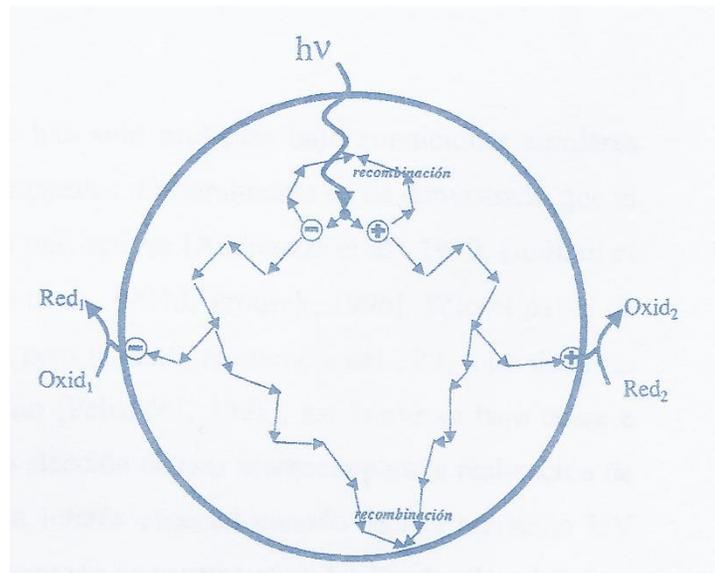


Figura 4. Comportamiento de electrones y huecos en una partícula de semiconductor iluminado en contacto con un electrolito (adaptado de [33]).

Los óxidos y sulfuros metálicos representan una extensa clase de materiales semiconductores capaces de tener aplicaciones fotocatalíticas. En la tabla 2 de la página siguiente aparecen algunos compuestos semiconductores, los cuales han sido utilizados para reacciones fotocatalíticas. La columna final de la tabla indica la longitud de onda de la radiación requerida para activar el catalizador. De acuerdo con la ecuación de Planck, la radiación capaz de producir el salto de banda (formación del par e^-/h^+) debe ser de una longitud de onda (λ) igual o menor que la calculada mediante la ecuación 1.

$$\lambda = \frac{hc}{E_G} \quad \text{(Ecuación 1)}$$

Donde:

E_G Es la energía del salto de banda del semiconductor

h Es la constante de Planck

c Es la velocidad de la luz

Tabla 2. Propiedades de varios semiconductores (adaptado de [33]).

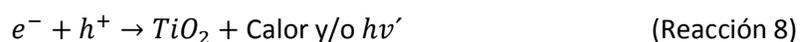
Compuesto	Energía de salto de banda (eV)	Longitud de onda correspondiente a la energía de salto de banda (nm)
BaTiO ₃	3.3	375
CdO	2.1	590
CdS	2.5	497
CdSe	1.7	730
Fe ₂ O ₃	2.2	565
GaAs	1.4	887
GaP	2.3	540
SnO ₂	3.9	318
SrTiO ₃	3.4	365
TiO ₂	3.2	387
WO ₃	2.8	443
ZnO	3.2	390
ZnS	3.7	336

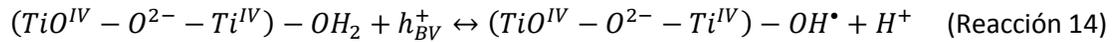
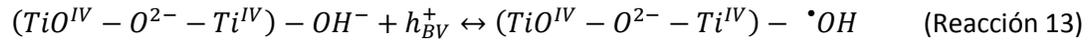
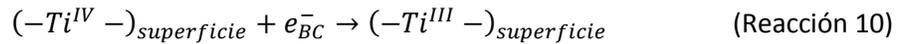
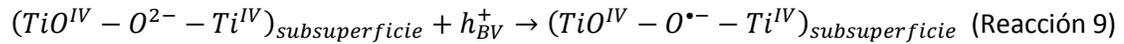
2.2.1. Aplicación de la radiación solar.

Diferentes sustancias semiconductoras han sido probadas bajo condiciones similares para la degradación de los mismos compuestos. Generalmente se ha demostrado que el dióxido de titanio (TiO₂) es una de las más activas ([4], [19], [23])). Sólo el óxido de zinc (ZnO) es tan activo como el TiO₂, pero la fuerte resistencia del TiO₂ a las distintas sustancias químicas y a la fotocorrosión, así como su bajo coste e inocuidad, han sido determinantes para que sea un buen fotocatalizador.

Además, el TiO₂ tiene un interés especial cuando se usa radiación UV solar. Esto es debido a su apropiada separación energética entre las bandas de valencia y conducción (ver tabla 2), la cual puede ser sobrepasada por la energía contenida en un fotón solar. Otras sustancias semiconductoras (como CdS o GaP) absorben grandes fracciones del espectro solar y pueden formar intermedios enlazados a la superficie químicamente activos, pero desafortunadamente, se degradan durante los distintos ciclos catalíticos que ocurren en la fotocátalisis heterogénea. Otras sustancias semiconductoras se descartan por su elevado coste. Por lo tanto, la degradación de contaminantes orgánicos presentes en aguas de desecho usando suspensiones irradiadas de TiO₂ es uno de los POAs más prometedores y los proyectos de I+D en este campo han crecido rápidamente durante los últimos años.

La formación de los radicales •OH, así como otros procesos que pueden tener lugar durante la fotocátalisis mediante el uso de TiO₂ se pueden explicar mediante las siguientes reacciones [62]:





La primera consecuencia, tras la absorción de radiación (UV cercano, $\lambda < 387$ nm), es la generación de pares e^-/h^+ que se separan entre la banda de valencia y la de conducción (Reacción 7), Ambos migran rápidamente hacia la superficie [5], donde el h^+ es atrapado por trampas de energía subsuperficial $(TiO^{IV} - O^{2-} - Ti^{IV})$ y el e^- por trampas superficiales $(-Ti^{IV} -)$, reacciones 9 y 10), o bien por trampas externas mediante donantes de electrones ($Red_{2,ads}$) y captadores de electrones ($Ox_{1,ads}$) respectivamente (reacciones 11 y 12).

Para impedir la recombinación de los pares generados (reacción 8), se requiere que Red_2 y Ox_1 estén previamente adsorbidos en la superficie, antes de la excitación del catalizador por la radiación. Si el disolvente es oxidoreductor (agua), también actúa como donante y aceptor de electrones, de manera que para una superficie de TiO_2 hidratada e hidroxilada, los huecos atrapados generan radicales $\bullet OH$ enlazados a la superficie (reacciones 13 y 14). No obstante, debe remarcarse que incluso los electrones y huecos atrapados pueden recombinarse rápidamente en la superficie de la partícula (reacción 8). Para prevenir este proceso el electrón debe ser capturado por oxígeno molecular preadsorbido formando el radical superóxido $O_2^{\bullet-}$.

Sea cual sea la ruta de formación, es de sobra conocido que el oxígeno y el agua son esenciales para los procesos de fotodegradación, en presencia de TiO_2 . No existe degradación en ausencia de alguno de ellos. Por otro lado, las especies oxidantes formadas (en particular el radical hidroxilo) reaccionan rápidamente con la mayoría de las sustancias orgánicas. Por ejemplo, en compuestos aromáticos se produce la hidroxilación de la parte aromática y sucesivos pasos de oxidación/adición llevan a la apertura del anillo. Los aldehídos y ácidos carboxílicos resultantes son descarboxilados y finalmente producen CO_2 (fotomineralización). No obstante, el principio que gobierna la eficiencia de la degradación fotocatalítica oxidativa es la minimización de la recombinación e^-/h^+ y la potenciación, en la interfase catalizador-disolvente, de la transferencia electrónica para "capturar" los electrones y/o huecos fotogenerados.

2.3. Otros Procesos de Oxidación Avanzada.

2.3.1. Ozonización.

El ozono es un poderoso oxidante cuyo potencial de oxidación electroquímico es de 2.07 V (frente a 2.8 V del radical hidroxilo). El ozono se produce generalmente a partir del oxígeno por una descarga eléctrica en presencia de aire u oxígeno puro. Este tipo de producción presenta un alto coste que puede dificultar su aplicación a escala industrial. La ozonización de compuestos disueltos en agua por sí misma puede constituir un proceso de oxidación avanzada en el que interviene el radical hidroxilo procedente de la descomposición de ozono catalizada por ion hidroxilo, o bien iniciada por la presencia de trazas de otras sustancias, como cationes de metales de transición.

En un proceso de ozonización hay que considerar dos posibles vías de acción oxidante; la directa debida a la reacción entre el ozono y los compuestos disueltos, donde se produce un amplio ataque selectivo del ozono sobre moléculas orgánicas a bajo pH y la radical derivada de las reacciones entre los radicales generados en la descomposición del ozono (radical hidroxilo) y los propios compuestos disueltos (la vía radical es potenciada a pH alcalino). Los radicales libres procedentes de la descomposición del ozono, pueden reaccionar no selectivamente con los compuestos orgánicos [4]. La combinación de ambas vías para la eliminación de compuestos dependerá de la naturaleza de los mismos, del pH del medio y de la dosis de ozono.

En la tabla siguiente se presentan las contribuciones de la vía directa en la ozonización de tres contaminantes de diferente naturaleza.

Tabla 3. Contribuciones de la vía directa en la ozonización de algunos compuestos orgánicos (adaptado de [33]).

Compuesto	pH	Concentración inicial (M)	Presión parcial de ozono (Pa)	% vía directa
Ortoclorofenol	4	10^{-4}	1767	100
	7		790	100
	12		1723	100
Mecoprope	2	10^{-4}	551	100
	7		557	100
	12		557	0
Atrazina	2	5×10^{-5}	1019	0.4
	7		1019	0
	12		1019	0

$$Q = 50 \text{ L/h}; T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Se puede dividir a los procesos de ozonización en dos etapas: una etapa inicial, en la cual la velocidad de reacción es elevada, estando limitada por la transferencia de masa ozono-agua y siguiendo una cinética de orden cero; y una segunda etapa, a tiempos de reacción mayores, en la que la reacción se desarrolla mucho más lentamente y la velocidad está limitada por las diferentes rutas de degradación que se producen [56]. La eficiencia de la reacción, es función de las sucesivas dosis de ozono que se aplican de forma continua. Las dosis típicas de ozono varían entre 3-15 mg/L en función

del nivel de concentración inicial de plaguicida. Con el fin de mejorar la liberación de radicales hidroxilo libres en el medio acuoso, el pH debe ser superior a 7 [26], (el pH óptimo está próximo a 9).

Puesto que el ozono es poco soluble en agua, la transferencia de masa del ozono en medio acuoso es el principal factor limitante en estos tipos de tratamiento. Este problema, suele resolverse técnicamente mediante un aumento del tiempo de reacción en el reactor o un aumento en la presión para incrementar la solubilidad del ozono.

2.3.2. Fotólisis mediante radiación UV.

Los métodos fotolíticos para la degradación de contaminantes disueltos en agua se basan en proporcionar energía a los compuestos químicos en forma de radiación, que es absorbida por las distintas moléculas para alcanzar estados excitados el tiempo necesario para experimentar reacciones. La energía radiante es absorbida por las moléculas en forma de unidades cuantizadas denominadas fotones, los cuales contienen las cantidades de energía requeridas para excitar electrones específicos y formar radicales libres que experimentan una serie de reacciones en cadena para dar los productos de reacción. Estos radicales libres pueden generarse por homólisis de enlaces débiles, o bien por transferencia electrónica desde el estado excitado de la molécula orgánica hacia el oxígeno molecular, originándose el radical superóxido (O_2^*), o hacia otros reactivos químicos como el ozono o el peróxido de hidrógeno en cuyo caso se producen radicales hidroxilo ($\bullet OH$); estos métodos fotolíticos utilizan radiación UV debido a la mayor energía de sus fotones.

En el momento de decidir la conveniencia de un determinado método fotolítico se debe considerar la capacidad de absorber radiación de la longitud de onda incidente por parte de los compuestos a degradar, el rendimiento cuántico (Se define como la relación entre el número de moléculas que reaccionan y el número de fotones absorbidos) de los mismos, y la estabilidad y simplicidad de los productos de fotodegradación [30].

De forma general la radiación ultravioleta presenta baja eficacia en la degradación de compuestos orgánicos disueltos en agua en comparación con otros procesos que implican la generación de radicales hidroxilo. No obstante, aunque la radiación ultravioleta no constituye por sí misma un proceso de oxidación avanzada (POA), su utilización combinada con agentes oxidantes como ozono o peróxido de hidrógeno sí es generadora de radicales hidroxilo.

2.3.3. Sistema UV/O₃.

La ozonización constituye un proceso de oxidación avanzada que presenta varias ventajas frente a oxidantes químicos convencionales (como el cloro o el dióxido de cloro); sin embargo, no genera la suficiente concentración de radicales hidroxilo como para degradar los compuestos orgánicos hasta la mineralización total.

Alcoholes saturados, compuestos organoclorados de bajo peso molecular o ácidos carboxílicos son resistentes al ozono; se trata de compuestos para cuya eliminación se hace necesario disponer de una mayor concentración de estos radicales.

Sin embargo, la combinación UV/O₃ genera la suficiente concentración de radicales hidroxilo para este tipo de procesos de mineralización, y por tanto se ha convertido en uno de los POAs más utilizado para la degradación de compuestos orgánicos en general como ácidos, alcoholes y organoclorados de bajo peso molecular.

La tabla 4 permite comparar las constantes cinéticas de las reacciones del ozono y el radical •OH con varios compuestos orgánicos.

Tabla 4. Comparación de las constantes cinéticas de las reacciones del ozono y el radical hidroxilo con varios compuestos orgánicos (adaptado de [33]).

Compuesto	$k_{\bullet\text{OH}} \text{ (L mol}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$	$k_{\text{O}_3} \text{ (L mol}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$
Cloroformo	1.5X10 ⁷	<0.1
Fenol	10 ¹⁰	10 ²
2-clorofenol	1.2X10 ¹⁰	1.2X10 ³
Etanol	1.9X10 ⁹	0.37
Benceno	7.8X10 ⁹	2
Nitrobenceno	3.9X10 ⁹	0.09
Naftaleno	5X10 ⁹	3X10 ³
2-cresol	1.1X10 ¹⁰	1.2X10 ³
Ácido acético	1.6X10 ⁷	<3X10 ⁻⁵
Ácido fórmico	1.3X10 ⁸	5
Ácido malónico	2.7X10 ⁷	<4
Ácido salicílico	2.2X10 ¹⁰	<500
Piridina	2.7X10 ⁹	0.01
Tricloroetileno	4.2X10 ⁹	17

$$pH = 2; T = 20^\circ C$$

Uno de los principales inconvenientes con que se encuentra el sistema UV/O₃ es la limitación en la transferencia de materia debido a la baja solubilidad del ozono en agua. De esta manera, el diseño de instalaciones experimentales juega un papel decisivo en la obtención de resultados óptimos.

Además del estudio particular de degradación de algunos compuestos orgánicos, este proceso también se ha utilizado para el tratamiento de aguas residuales de industrias como la papelería. Así, se ha estudiado el tratamiento de estos vertidos industriales mediante UV/O₃ observándose la reducción de parámetros como DQO, color y concentración de compuestos halogenados [42].

2.3.4. Sistema UV/H₂O₂.

Entre los distintos procesos de oxidación avanzada la combinación de la radiación ultravioleta y el peróxido de hidrógeno parece ser muy interesante cuando se desea un agua con alto grado de pureza. Este sistema implica la formación de radicales hidroxilo por fotólisis del peróxido de hidrógeno y consiguientes reacciones de propagación. El mecanismo más comúnmente aceptado para la fotólisis del peróxido de hidrógeno es la ruptura del enlace O-O por la acción de la radiación ultravioleta para formar dos radicales hidroxilo [29]. En los últimos años se han realizado gran

número de investigaciones acerca de la capacidad de este sistema para degradar sustancias contaminantes disueltas en agua, especialmente trihalometanos y sus precursores.

La influencia de la concentración de peróxido de hidrógeno en estos tratamientos también ha sido estudiada encontrándose cómo, en casi todos los casos, la velocidad de degradación del producto a eliminar aumenta al hacerlo la concentración de peróxido de hidrógeno hasta llegar a un valor óptimo de ésta para la cual la velocidad de desaparición del producto es máxima.

La mayor eficacia del sistema UV/H₂O₂ (para un valor óptimo de peróxido de hidrógeno) frente a la fotólisis mediante radiación UV y al H₂O₂ de forma aislada se ha comprobado en la degradación de diversos compuestos; por ejemplo para el benceno [64]: con una concentración inicial de benceno de 7.5X10⁻⁵ M, una concentración de H₂O₂ de 10⁻³ M y después de 90 minutos de reacción se produce la degradación casi completa del benceno mediante el proceso UV/H₂O₂; mientras que la degradación es del 50 % para el tratamiento con radiación UV y apenas un 5 % para la oxidación con H₂O₂.

Este sistema UV/H₂O₂ ha sido utilizado no sólo para la degradación de determinados compuestos individuales sino que su aplicación práctica se basa en su capacidad para el tratamiento de aguas con gran diversidad en la carga contaminante.

2.3.5. Sistema O₃/H₂O₂.

La acción directa del ozono sobre determinados contaminantes típicos del agua es ventajosa debido a su capacidad para degradar compuestos orgánicos de elevado peso molecular. Sin embargo, la ozonización conduce a pequeños compuestos que son refractarios al ozono, por lo que en muchos casos resulta conveniente la utilización de un nuevo oxidante menos selectivo que el ozono molecular. Con este objetivo surge el uso del peróxido de hidrógeno en combinación con el ozono.

El sistema de oxidación combinado O₃/H₂O₂ produce mayores rendimientos de conversión que la ozonización, por ejemplo en aquellos casos en los que la reacción directa ozono-contaminante sigue un régimen cinético lento debido a los problemas de transferencia de materia gas-líquido.

El peróxido de hidrógeno en disolución acuosa se encuentra parcialmente disociado en la especie iónica hidroperóxido (HO₂⁻) la cual reacciona con ozono provocando la descomposición del mismo y dando lugar a una serie de reacciones en cadena con la participación del radical hidroxilo [4]. De este modo el contaminante disuelto en agua es susceptible de oxidación por dos vías simultáneas: reacción molecular con el ozono (vía directa) y reacción con el radical hidroxilo (vía radical).

Uno de los campos de mayor estudio de este sistema de oxidación es la degradación de plaguicidas en agua. Por ejemplo, en un estudio de varios plaguicidas (lindano, mercoprop e isoproturon) [1] se pudo observar una conversión de plaguicida superior al 99 % en todos los casos para 12 minutos de oxidación en un reactor semicontinuo al que se alimentaban unas dosis de ozono y peróxido de hidrógeno de 2.5 y 100 mg/h, respectivamente.

2.3.6. Sistema O₃/H₂O₂/UV.

Esta es otra alternativa posible para la obtención de radicales hidroxilo, combinando los dos sistemas binarios UV/H₂O₂ y O₃/H₂O₂ obteniéndose la terma O₃/H₂O₂/UV. Los radicales hidroxilo son considerados los intermedios más importantes, iniciando la degradación oxidativa de los compuestos orgánicos. La adición de H₂O₂ resulta una neta mejora debido a la producción mayoritaria de •OH.

Los trabajos experimentales dedicados al proceso O₃/H₂O₂/UV están principalmente enfocados al diseño de instalaciones industriales. Han sido construidos reactores en escala piloto para la explotación de este método a escala técnica [31].

En la tabla siguiente se muestran ejemplos de compuestos degradados con este sistema.

Tabla 5. Degradación de compuestos mediante el sistema O₃/H₂O₂/UV (adaptado de [33]).

Compuesto	Trihalometanos clorofenol	TCE
Lámpara	Hg de baja presión (6W)	Hg de baja presión (65W)
<i>pH / T °C</i>	7/-	7.2/20
Dosis de H ₂ O ₂ (mg/L)	20	13
Dosis de Ozono (mg/L)	30	110
<i>C₀ (mg/L)</i>	-	70
<i>t (min)</i>	60	40
% Degradación	60	98

2.3.7. Método Fenton y Foto-Fenton.

El reactivo de Fenton (descrito por H. J. H. Fenton a finales del siglo XIX) consiste en una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno e iones ferrosos que proporciona otra importante fuente de radicales hidroxilo.

Bajo condiciones ácidas (pH 2-4), este reactivo es un poderoso oxidante de compuestos orgánicos [61]. Por otra parte, las velocidades de degradación de compuestos orgánicos aumentan significativamente al complementar el proceso con radiación UV/visible [61] llamándose entonces proceso o método Foto-Fenton. En este caso, el proceso se convierte en catalítico ya que el ion Fe²⁺ oxidado en la reacción de Fenton se reduce de nuevo por acción de la radiación.

Capítulo 3. Reactivos y equipos de medición.

En este capítulo se abarcan los diferentes reactivos utilizados tanto en las pruebas catalíticas y las no catalíticas realizadas para este trabajo, así como también los dispositivos utilizados para realizar las diferentes mediciones.



Figura 5. Vista de la Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM.

3.1. Reactivos.

3.1.1. Naproxeno.

El Naproxeno es un anti-inflamatorio no esteroideo de uso general, empleado en el tratamiento del dolor leve a moderado, la fiebre, la inflamación y la rigidez provocados por afecciones como la osteoartritis, la artritis prostática, la espondilitis anquilosante (artritis que afecta las articulaciones de la columna vertebral), diversas lesiones, la tendinitis y la bursitis, y en el tratamiento de los calambres menstruales. Actúa inhibiendo la síntesis de prostaglandinas, pero su mecanismo exacto de actuación es desconocido. También está disponible como sal sódica, el Naproxeno sódico, que se absorbe más rápidamente en el tracto gastrointestinal. A continuación se presenta una tabla con sus principales propiedades.

Tabla 6. Propiedades del Naproxeno.

Propiedad	Valor
Referencia CAS	022204-53-1
Fórmula	C ₁₄ H ₁₄ O ₃
Masa Molecular	230.27 g/mol
Solubilidad en agua	15.9 mg/L (25 °C)
Punto de fusión	153 °C
Coefficiente de partición n-octanol/agua (K _{ow})	3.18
Presión de vapor	1.89 X 10 ⁻⁶ mmHg
Constante de disociación ácida (pK _a)	4.9
Constante de Henry	3.39 X 10 ⁻¹⁰ atm-m ³ /mol

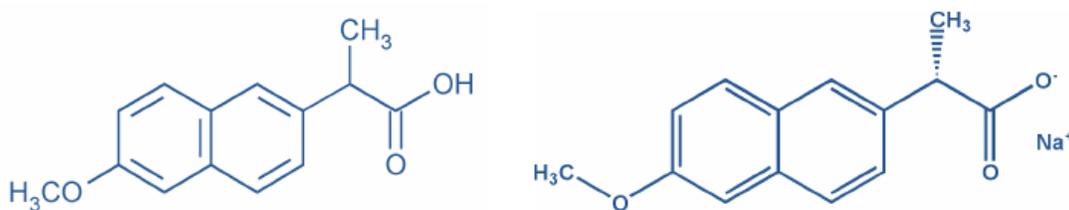


Figura 6. Estructura del Naproxeno (izquierda) y del Naproxeno sódico (derecha) [49].

Se utiliza Naproxeno sódico de la marca Sigma-Aldrich para realizar los experimentos, ya que al disolverse más fácilmente permite realizar los experimentos de una mejor manera.

3.1.2. Dióxido de Titanio.

El titanio es el noveno elemento de la corteza terrestre. En su forma más estable como óxido, puede encontrarse en tres formas cristalinas diferentes que son brookita, rutilo y anatasa. El dióxido

de titanio es un óxido metálico semiconductor con propiedades fotocatalíticas cuando se encuentra en presencia de luz ultravioleta. En este trabajo se utiliza dióxido de titanio Degussa P-25 de la marca Aeroxide para realizar los experimentos.

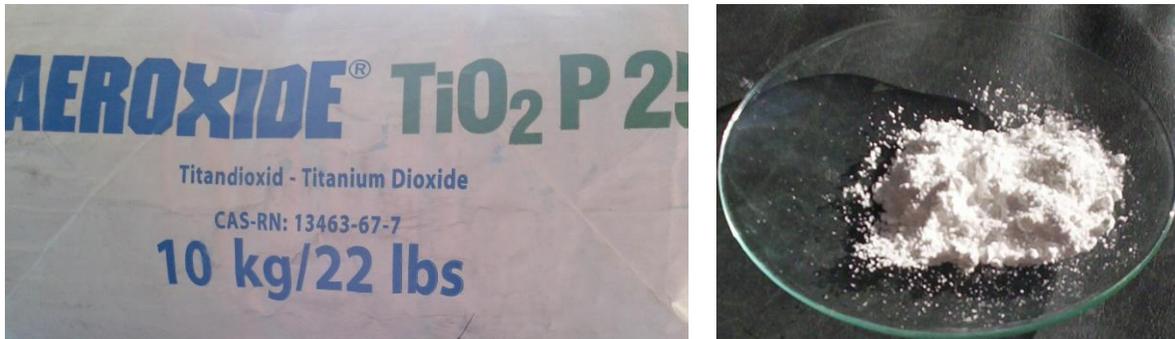


Figura 7. Dióxido de titanio P-25 utilizado para este trabajo.

Tabla 7. Propiedades del TiO₂ Degussa P-25 (adaptado de [15]).

Propiedad	Valor
Energía de ancho de banda	3.2 eV
Longitud de onda umbral	387 nm
Densidad	3.5 g/cm ³
Constante dieléctrica relativa	10
Área BET (Brunauer-Emmett-Teller)	(50±15) m ² /g
Índice de refracción (Rutilo/Anatasa)	3.87/2.5-3
Tamaño medio de la partícula (TEM)	20-40 nm
Proporción Anatasa:Rutilo	80-70 : 20-30

Se utilizó este porque generalmente se ha demostrado que el dióxido de titanio (TiO₂) es una de las más activas ([4], [19], [23]). Sólo el óxido de zinc (ZnO) es tan activo como el TiO₂, pero la fuerte resistencia del TiO₂ a las distintas sustancias químicas y a la fotocorrosión, así como su bajo coste e inocuidad, han sido determinantes para que sea elegido como fotocatalizador.

3.1.3. Agua desionizada.

Para realizar los experimento se utilizó agua desionizada, buscando obtener mejores resultados con menos interferencias.



Figura 8. Tanque donde se almacena el agua desionizada en la Planta Solar del II-UNAM.

3.2. Equipos de medición.

3.2.1. Espectrofotómetro.

El seguimiento del Naproxeno se realizó utilizando un espectrofotómetro UV/Vis Shimadzu, tomando la lectura del pico de mayor absorbancia en el espectro de absorción.

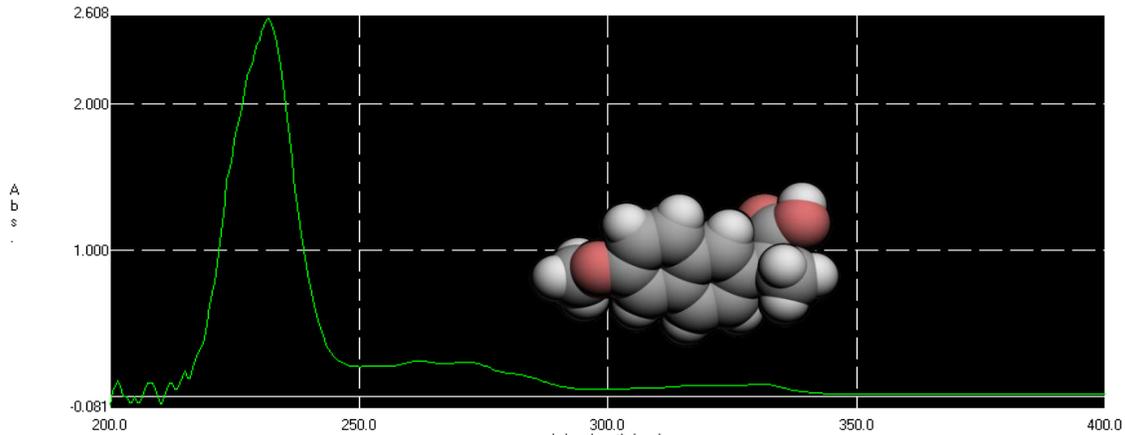


Figura 9. Espectro de absorción del Naproxeno obtenido con el espectrofotómetro.

3.2.2. Medidor de pH.

Se utilizó un medidor de pH portátil HANNA Instruments HI 8424 para realizar las diferentes mediciones. Principales especificaciones: intervalo de pH de -2.00 a 16.00; temperatura de -20.0 a 120.0 °C; y ± 699 , ± 1999 mV.



Figura 10. Medidor de pH utilizado.

3.2.3. Medidor de oxígeno disuelto.

Se utilizó un medidor de oxígeno disuelto portátil HANNA Instruments HI 9146 para realizar las diferentes mediciones. Principales especificaciones: intervalo de mg/L O₂ de 0.00 a 45.00; temperatura de 0.0 a 50.0 °C; y % saturación O₂ de 0.0 a 300.



Figura 11. Medidor de oxígeno disuelto utilizado.

Capítulo 4. Planta Solar (Equipos).

En este capítulo se presentan las principales características de los sistemas de reacción con los que cuenta la Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM que fueron utilizados para llevar a cabo las pruebas fotocatalíticas de este trabajo.

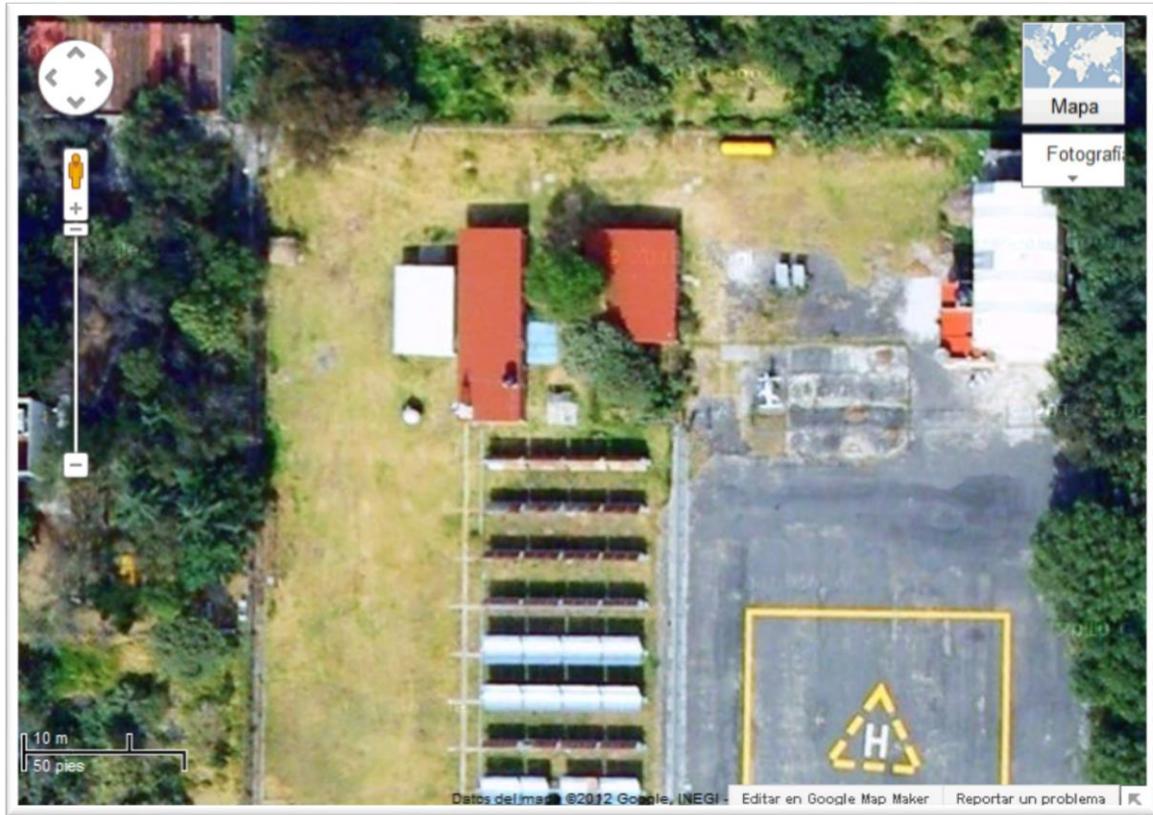


Figura 12. Vista aérea de la Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM (adaptado de [48]).

Los experimentos realizados en este trabajo se llevaron a cabo en la Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM. Esta planta se localiza en la Reserva Ecológica del Pedregal (México D. F.), al lado del Jardín Botánico (Instituto de Biología, UNAM), el Helipuerto y la Mesa Vibradora (Instituto de Ingeniería, UNAM).

4.1. Simulador Solar (SolarBox).

Se cuenta con una SolarBox SunTest XLS + ATLAS (Figura 13), en la cual pueden programarse diversos intervalos de irradiancia a diferente cantidad de W/m^2 , dentro del rango de 300-400nm. Además de tener un foto-reactor de cristal (Figura 14) con un volumen irradiado de 0.39 L.



Figura 13. SunTest XLS + ATLAS.



Figura 14. Foto-reactor de cristal.

A continuación se presenta un esquema con los principales elementos del sistema de reacción utilizado para llevar a cabo las pruebas experimentales.

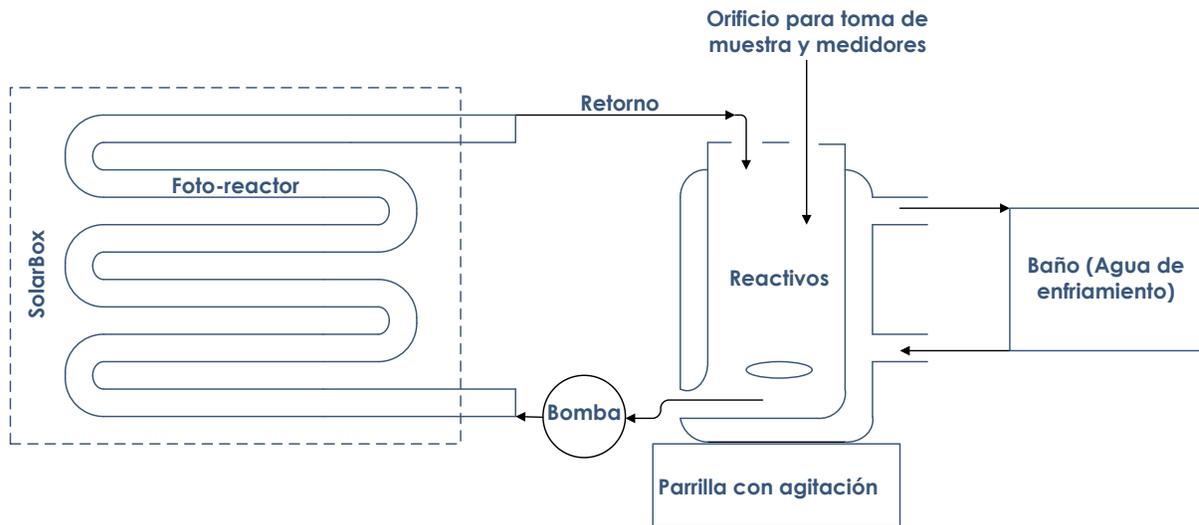


Figura 15. Esquema del sistema de reacción utilizado con la SolarBox.

4.2. Concentrador de Canal Parabólico (CCP).

En la Planta Solar del Instituto de Ingeniería se cuenta con un Concentrador de Canal Parabólico con una orientación Este-Oeste (Ver figuras 16 y 17) que cuenta con un sistema de seguimiento del sol (Figura 18) mediante un motor para poder realizar las pruebas necesarias.

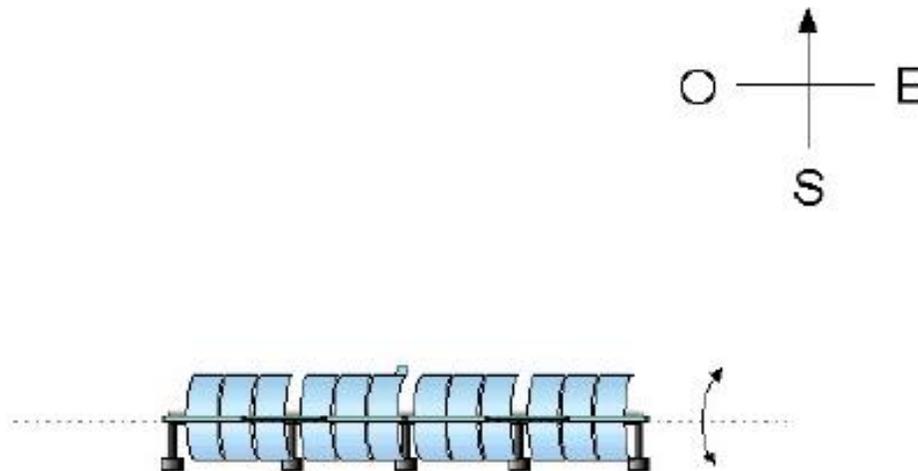


Figura 16. Orientación Este-Oeste del Concentrador de Canal Parabólico.



Figura 17. Concentrador de Canal Parabólico de la Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM utilizado para realizar experimentos de fotocátalisis solar.

En el soporte central de la estructura del CCP hay una plataforma que cumple dos propósitos: sostener el motor de ángulo recto que genera un giro y sostener la guía por la cual se hace pasar al tornillo sin fin, que transmite dicho giro hacia toda la estructura móvil (Figura 19). Permitiendo así mantener el foco alineado.



Figura 18. Sistema de seguimiento solar.



Figura 19. Motor que hace girar la estructura del CCP.

A continuación se presenta un esquema con los principales elementos del sistema de reacción utilizado para llevar a cabo las pruebas experimentales. El contenedor tiene una capacidad de 60 L, el caudal es de 20 L/s y el tubo que se encuentra en el foco del CCP es de vidrio pyrex (de 3/4" y 15 m de largo).

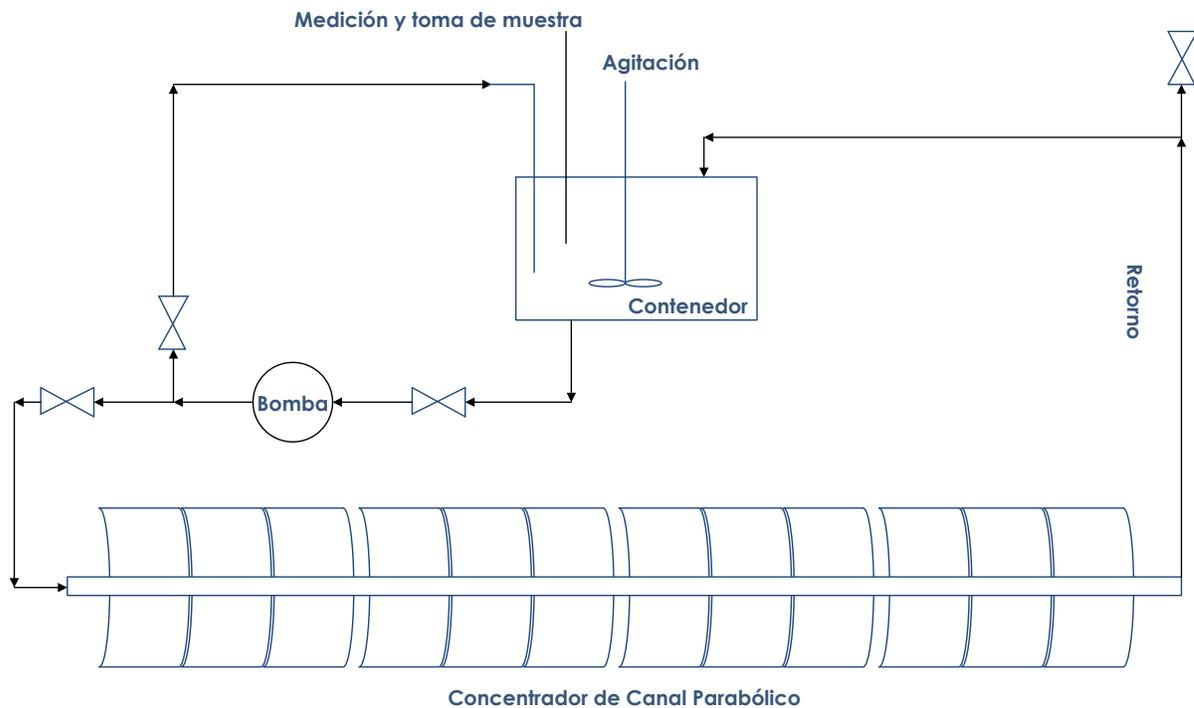


Figura 20. Esquema del sistema de reacción utilizado con el CCP.

4.3. Colector Parabólico Compuesto (CPC).

En la Planta Solar del Instituto de Ingeniería se cuenta también con un Colector Parabólico Compuesto (Ver figura 21) orientado hacia el sur con una inclinación correspondiente a la latitud del

lugar ($\cong 19.4^\circ$) para poder realizar las pruebas necesarias de degradación de Naproxeno utilizando al Sol como fuente de fotones.



Figura 21. Colector Parabólico Compuesto de la Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM utilizado para realizar experimentos de fotocátalisis solar.

A continuación se presenta un esquema con los principales elementos del sistema de reacción utilizado para llevar a cabo las pruebas experimentales. El contenedor tiene una capacidad de 20 L, el caudal es de 20 L/s y utiliza 8 tubos de vidrio pyrex (de $\frac{3}{4}$ " y 1.5 m de largo).

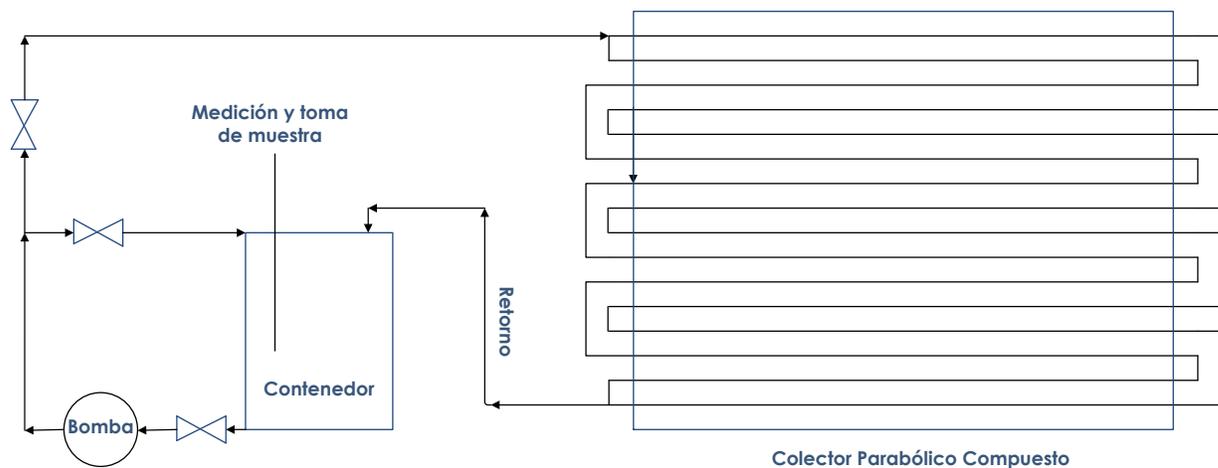


Figura 22. Esquema del sistema de reacción utilizado con el CPC.

Capítulo 5. Preliminares no catalíticos.

En este capítulo se presentan las primeras pruebas realizadas para este trabajo, las no catalíticas, que sirvieron para observar si alguno de los fenómenos (adsorción, termólisis, hidrólisis y fotólisis) afectaría en gran medida a los resultados de las pruebas fotocatalíticas.



Figura 23. Laboratorio de la planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM.

5.1. Adsorción.

Adsorción es el proceso en el cual una capa de átomos o moléculas de una sustancia se forma en la superficie de un sólido o líquido. La capa adsorbida puede sostenerse por enlaces químicos o por las fuerzas débiles de van der Waals.

Para estas pruebas es necesario considerar el valor del punto de carga cero (PZC), ya que de acuerdo a este valor y con el pH que se esté trabajando, será la polarización de la superficie [59]. Y con este resultado será más fácil saber si se adsorbe un anión o un catión (ver figuras 24 y 25).

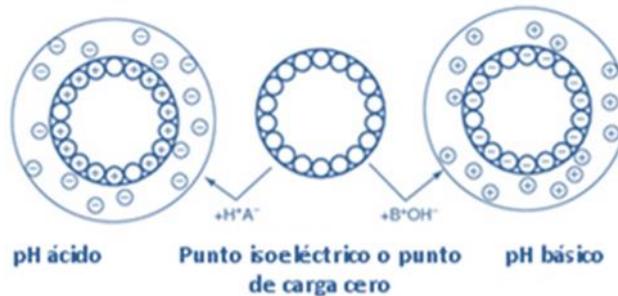


Figura 24. Polarización superficial como función del pH (adaptado de [59]).

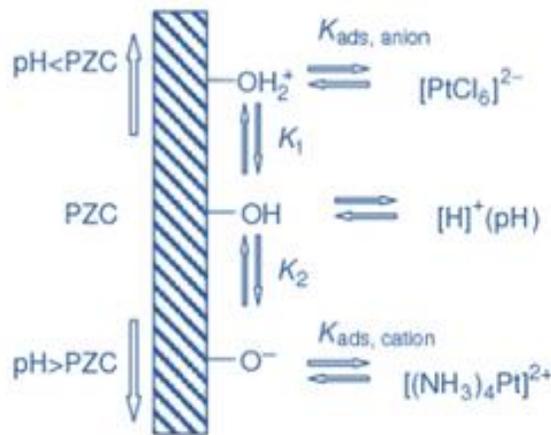


Figura 25. Mecanismo de adsorción ilustrando la protonación-desprotonación de grupos hidroxilo en superficies de óxidos (los cuales son neutrales en el PZC).

Para el caso del TiO_2 P-25, utilizado en este trabajo, el valor del PZC es de 6.25. Esto nos lleva a pensar que para valores de pH superiores a este valor (básicos) sería más fácil adsorber cationes y para valores inferiores (ácidos) sería con aniones. Y ya que se utiliza Naproxeno sódico para estas pruebas de degradación, se esperaría que la mayor adsorción se presente a valores de pH ácidos.

A continuación se presenta una tabla con los valores de PZC para algunos materiales:

Tabla 8. Valores de PZC para algunos materiales (adaptado de [59]).

Óxido	PZC	Adsorción
Sb₂O₅	< 0.4	Cationes
WO₃	< 0.5	
SiO₂	1.0 a 2.0	
U₃O₈	≈ 4	Cationes o aniones
MnO₂	3.9 a 4.5	
SnO₂	≈ 5.5	
TiO₂	≈ 6	
UO₂	5.7 a 6.7	
γFe₂O₃	6.5 a 6.9	
ZrO₂	≈ 6.7	
CeO₂	≈ 6.75	
Cr₂O₃	6.5 a 7.5	
α,γAl₂O₃	7.0 a 9.0	
Y₂O₃	≈ 8.9	Aniones
αFe₂O₃	8.4 a 9.0	
ZnO	8.7 a 9.7	
La₂O₃	≈ 10.4	
MgO	12.7 a 12.7	

Para estas pruebas se prepararon soluciones de Naproxeno sódico (10 mg/L) a diferentes valores de pH (3, 8 y 10) y cada una se dividió en tres matraces y se les agregaron diferentes cantidades de catalizador (10, 50 y 200 ppm de TiO₂ P-25). Teniendo así nueve combinaciones diferentes, se dejaron en agitación durante 72 h y se tomaron lecturas en el espectrofotómetro (Antes de colocar la muestra en el espectrofotómetro se filtró utilizando un filtro tipo HAWP de 0.45 μm). Y los resultados obtenidos se encuentran en la tabla siguiente:

 Tabla 9. Valores de NPX/NPX₀ después de 72 h de agitación.

		Concentración de TiO ₂ P-25		
		200 ppm	50 ppm	10 ppm
pH	3.09	0.87	0.89	0.97
	8.65	0.95	0.95	0.95
	10.08	0.96	0.95	0.95

Se observa que a un pH ácido se tiene la mayor adsorción. Aunque en la práctica habría que bajar el pH de las soluciones a degradar y esto generaría un gasto extra.

5.2. Termólisis.

Para observar el efecto de la temperatura en la concentración de Naproxeno se preparó 1 L de solución de Naproxeno sódico (10 ppm) en un vaso de precipitados, se tapó y se colocó en una parrilla de calentamiento (figura 26).



Figura 26. Sistema utilizado para las pruebas de termólisis.

Se registró la temperatura y se tomó una muestra cada 5 minutos para analizarla en el espectrofotómetro.

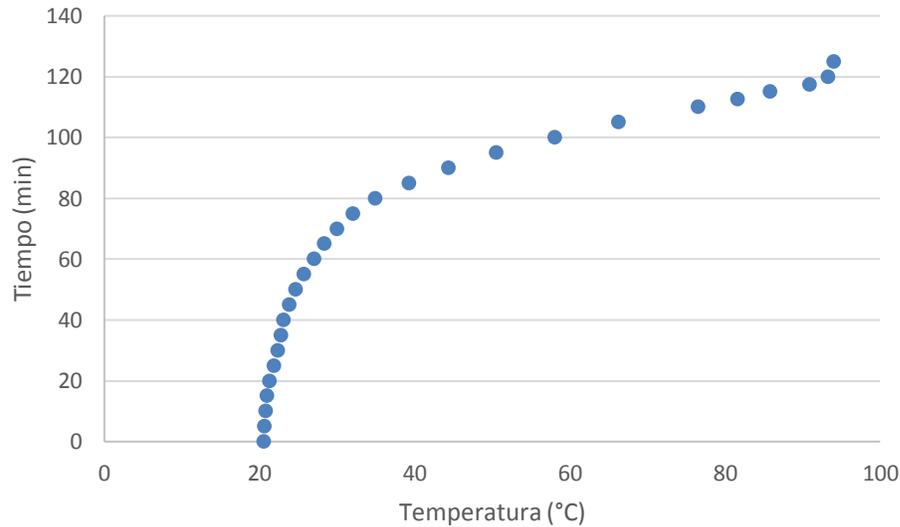


Figura 27. Gráfica de la prueba de termólisis.

A lo largo de 125 minutos de experimento la muestra presentó solo un cambio en la concentración del 1.8 %. Por lo cual no es un efecto considerable, teniendo en cuenta además que no se espera un aumento de temperatura tan grande en los foto-reactores.

5.3. Hidrólisis.

Para observar el efecto de la hidrólisis (destrucción, descomposición o alteración de una sustancia química por el agua) se prepararon 250 ml de una solución de Naproxeno sódico (10 ppm) en un matraz aforado, se cubrió con papel aluminio y se mantuvo en refrigeración.

Se tomó una muestra diaria y se analizó en el espectrofotómetro (figura 28). A lo largo de un mes, la muestra presento solo un cambio en la concentración del 4 %. Por lo cual no es un efecto considerable.

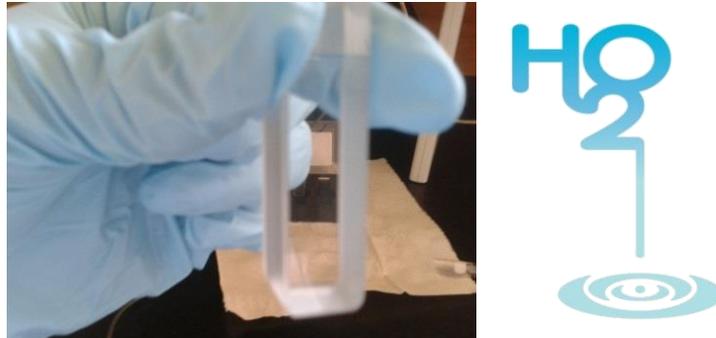


Figura 28. Celda de cuarzo con la que se analizaron las muestras en el espectrofotómetro.

5.4. Fotólisis.

Los métodos fotolíticos para la degradación de contaminantes disueltos en agua se basan en proporcionar energía a los compuestos químicos en forma de radiación, que es absorbida por las distintas moléculas para alcanzar estados excitados el tiempo necesario para experimentar reacciones. La energía radiante es absorbida por las moléculas en forma de unidades cuantizadas (fotones), los cuales contienen las cantidades de energía requeridas para excitar electrones específicos y formar radicales libres que experimentan una serie de reacciones en cadena para dar los productos de reacción.

La fotólisis se llevó a cabo con la SolarBox SunTest XLS + con los siguientes parámetros:

Tabla 10. Parámetros de la prueba de fotólisis.

Parámetro	Valor
Programa	70 W/m ² , 300-400 nm
Tiempo	60min
Concentración de Naproxeno sódico	10 mg/L
Volumen de solución	2 L
Volumen Irradiado	0.39 L

En la página siguiente se muestran el sistema utilizado (figura 29) y la gráfica de degradación (figura 30):



Figura 29. Sistema utilizado para realizar la fotólisis.

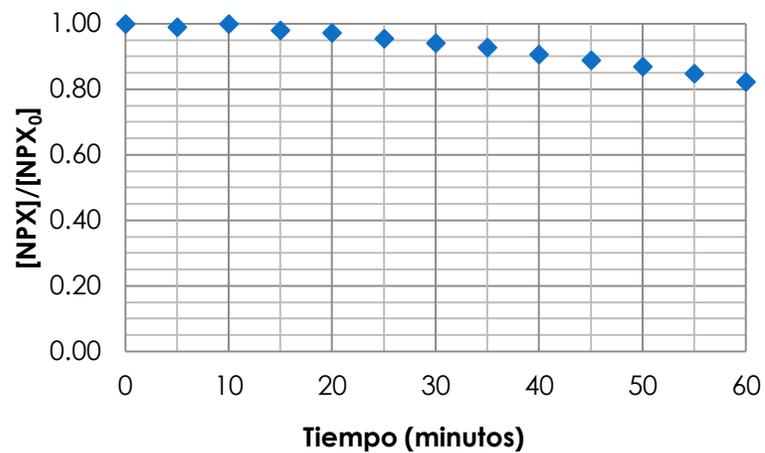


Figura 30. Gráfica que muestra el proceso de degradación mediante la fotólisis.

El porcentaje de degradación fue de un 18%, por lo tanto es un efecto considerable comparado con las pruebas anteriores. Pero se esperan mayores porcentajes de degradación cuando se utilice dióxido de titanio como foto-catalizador.

Capítulo 6. Pruebas fotocatalíticas utilizando la SolarBox.

En este capítulo se presentan las pruebas de degradación de Naproxeno mediante fotocátalisis heterogénea con TiO_2 P-25 (haciendo variaciones de algunas variables) llevadas a cabo en el sistema de reacción de la SolarBox.



Figura 31. SolarBox con el foto-reactor en su interior.

6.1. Generalidades.

Para los experimentos se utilizó Naproxeno sódico de Sigma-Aldrich para facilitar la elaboración de las soluciones. El Naproxeno fue disuelto en agua desionizada para obtener las soluciones de la concentración deseada; en los casos de valores de pH diferentes se ajustaron con HCl/NaOH (Sigma).

Se utilizó una SolarBox SunTest XLS+ ATLAS como fuente de fotones, en la cual pueden programarse diversos intervalos de irradiancia a diferente cantidad de W/m^2 , dentro del rango de 300-400 nm. Y en la cámara de ésta, se colocó un foto-reactor de cristal con un volumen irradiado de 0.39 L. También se utilizó un tanque enchaquetado de 2 L con agitación (Utilizando una parrilla y agitador magnético) y la temperatura de la chaqueta fue controlada con un baño de calentamiento.

La solución fue bombeada continuamente hacia la SolarBox y recirculada al tanque, conformando un sistema de acuerdo al que se muestra en la figura siguiente.

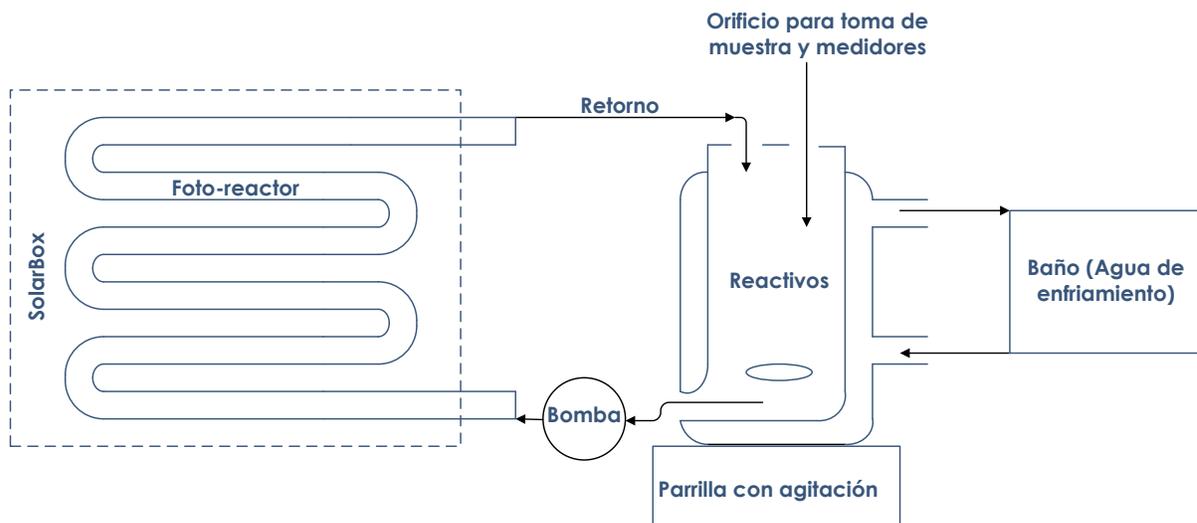


Figura 32. Esquema del sistema utilizado para realizar los experimentos.

En la parte superior del tanque se encuentra la entrada utilizada para la toma de muestras y mediciones de las diferentes variables (T, pH, O_2 disuelto, etc.). Antes de colocar la muestra en el espectrofotómetro, se filtró utilizando un filtro para fluidos (tipo HAWP de $0.45 \mu m$).

6.2. Efecto de la concentración de TiO_2 .

En este caso se prepararon las soluciones de Naproxeno sódico (1 L con una concentración de 10 mg/L) y la variable con la que se trabajó fue con la concentración del catalizador (0, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1 y 0.5 g/L de TiO_2). La solución fue irradiada dentro de la SolarBox durante 60 minutos utilizando el programa de $70 W/m^2$, 300-400 nm.

Se obtuvieron los datos de la tabla y la figura de la página siguiente, teniendo que a medida que aumenta la cantidad de catalizador también lo hace el nivel de degradación.

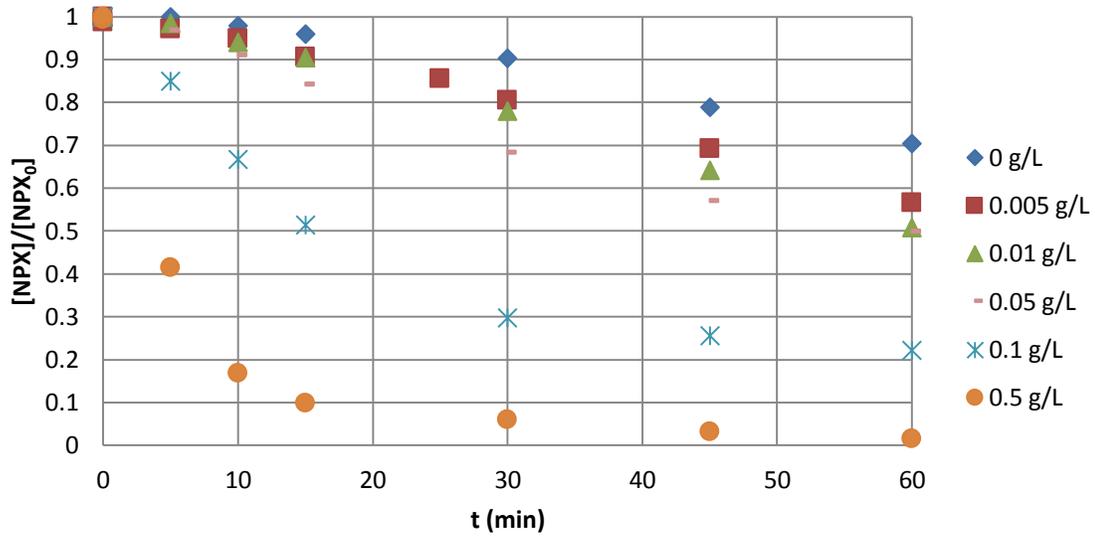


Figura 33. Resultados de la degradación de Naproxeno variando la concentración de TiO₂ P-25 en función del tiempo.

Tabla 11. Porcentajes de la degradación de Naproxeno variando la concentración de TiO₂ P-25.

[TiO ₂ P-25]	%Degradación
0 g/L	29.54
0.005 g/L	43.45
0.01 g/L	49.22
0.05 g/L	50.06
0.1 g/L	77.88
0.5 g/L	98.44

Para tener los resultados en términos de la energía acumulada se utilizó la siguiente ecuación (tomada de [33]):

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{UV}_{G,n} \frac{A_r}{V_t} \quad (\text{Ecuación 2})$$

Donde:

$\overline{UV}_{G,n}$ Es el valor promedio de la irradiancia UV global durante el periodo de tiempo Δt_n (W/m²)

$$\Delta t_n = t_n - t_{n-1} \text{ (s)}$$

Q Es la energía acumulada por unidad de volumen (KJ/L) incidente sobre el foto-reactor.

A_r Es la superficie del colector solar (m²)

V_t Es el volumen total (L)

Los parámetros utilizados para realizar estos cálculos se presentan en la tabla siguiente:

Tabla 12. Parámetros para los cálculos de energía acumulada en la SolarBox.

Parámetro	Valor
Volumen irradiado (V_{irr})	0.39 L
Volumen total (V_t)	1 L
Área	0.053389 m ²
A/V_t	0.053389
V_{irr}/V_t	0.39
$\overline{UV}_{G,n}$	70 W/m ²

Con lo cual se obtiene la figura siguiente:

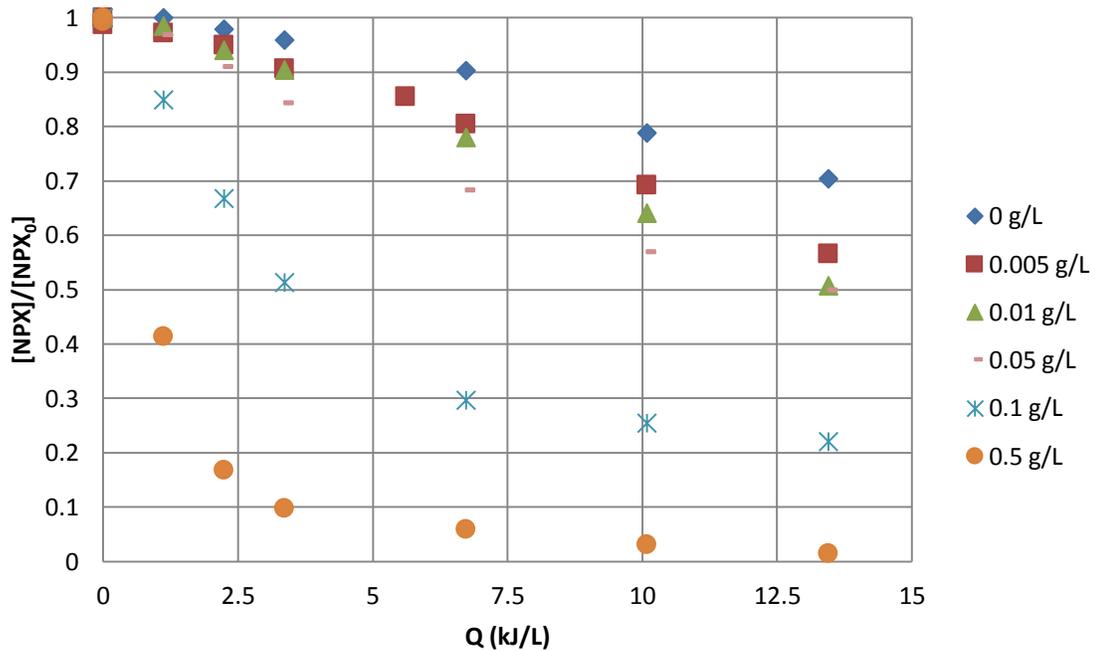


Figura 34. Resultados de la degradación de Naproxeno variando la concentración de TiO₂ P-25 en función de la energía acumulada (Q).

Para conocer la constante de pseudo-primer orden se grafica el logaritmo natural de la relación $[NPX]/[NPX_0]$ contra la energía acumulada (Q) y la pendiente de la recta obtenida es el valor de dicha constante (k). Estos resultados se presentan en la página siguiente, figuras (35 y 36) y la tabla 13.

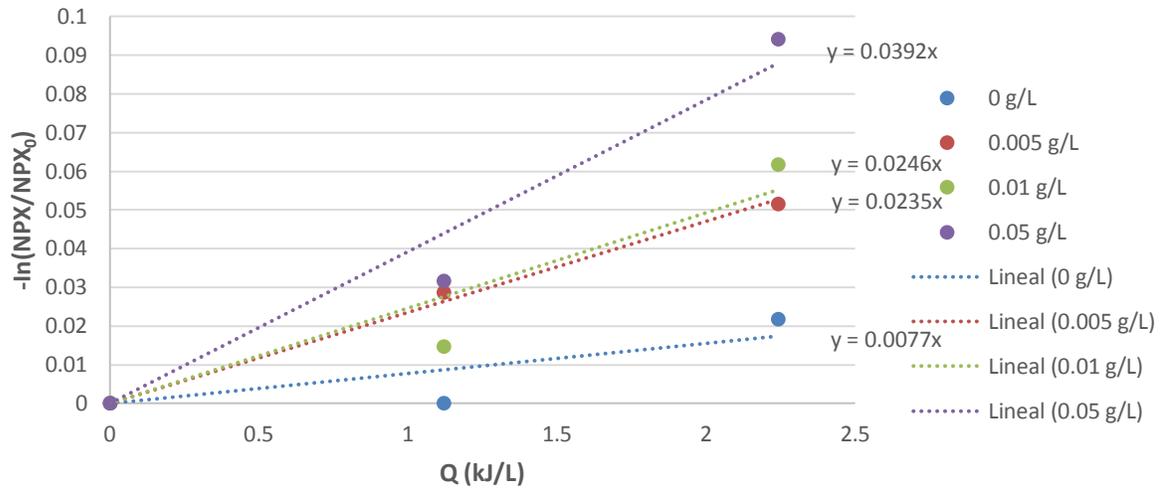


Figura 35. Constantes de pseudo-primero orden para la degradación de Naproxeno variando la concentración de TiO_2 P-25 de 0 a 0.05 g/L.

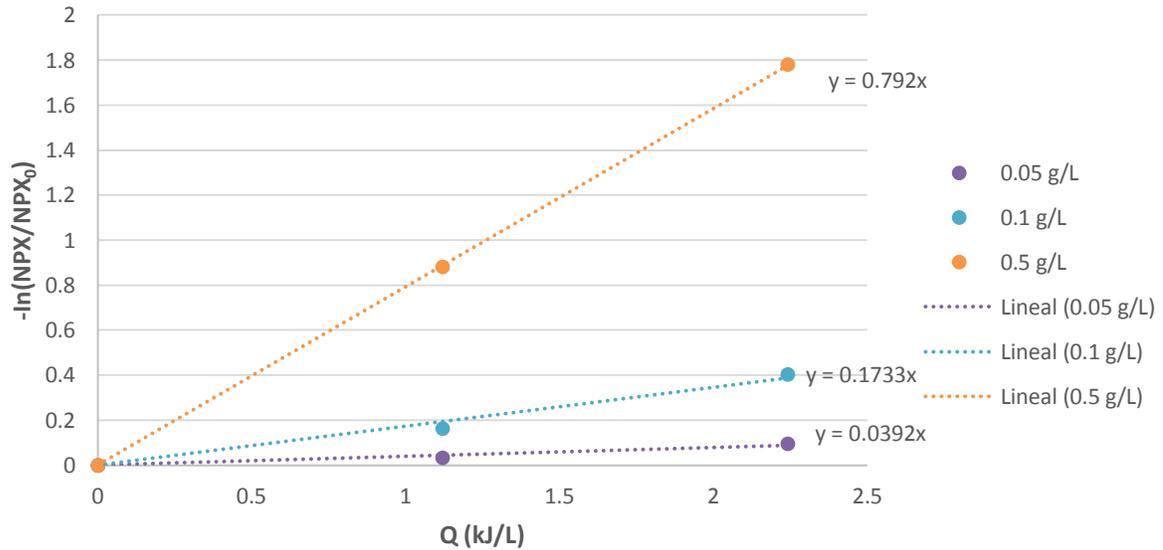


Figura 36. Constantes de pseudo-primero orden para la degradación de Naproxeno variando la concentración de TiO_2 P-25 de 0.05 a 0.5 g/L.

Tabla 13. Constantes de pseudo-primero orden para la degradación de Naproxeno variando la concentración de TiO_2 P-25.

[TiO_2 P-25]	Constante k , [en $(kJ/L)^{-1}$]
0 g/L	0.0077
0.005 g/L	0.0235
0.01 g/L	0.0246
0.05 g/L	0.0392
0.1 g/L	0.1733
0.5 g/L	0.7920

De los resultados anteriores podemos concluir que en el intervalo de 0 a 0.5 g/L de TiO₂ P-25, conforme vamos aumentando la cantidad de catalizador, el porcentaje de degradación y el valor de *k* también lo hacen. Logrando una degradación del 98.44 % con 0.5 g/L de catalizador, *Q* = 13.45 KJ/L y una *k* = 0.7920.

6.3. Efecto del pH.

En este caso se prepararon las soluciones de Naproxeno sódico (1 L con una concentración de 10 mg/L), se les agregó 0.01 g/L de TiO₂ P-25 y la variable con la que se trabajo fue el pH (3 y 11). La solución fue irradiada dentro de la SolarBox durante 60 minutos utilizando el programa de 70 W/m², 300-400 nm.

Se obtuvieron los datos de la tabla y la figura siguientes, teniendo que a un pH ácido tenemos un mejor nivel de degradación.

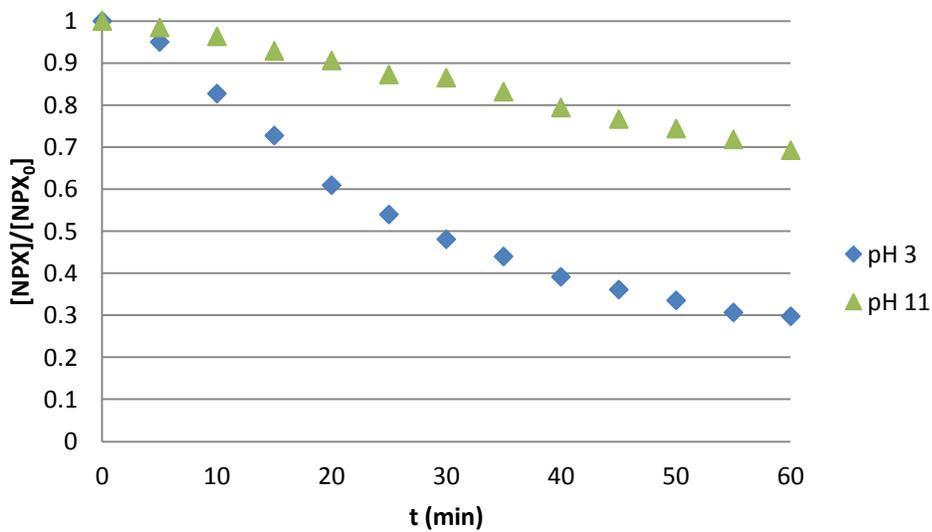


Figura 37. Resultados de la degradación de Naproxeno variando el pH en función del tiempo.

Tabla 14. Porcentajes de la degradación de Naproxeno variando el pH.

pH	% Degradación
pH 3	70.31
pH 11	30.71

Para tener los resultados en términos de la energía acumulada se utilizó la ecuación 2 del punto 6.2 así como también los parámetros de la tabla 12. Obteniendo la figura de la página siguiente:

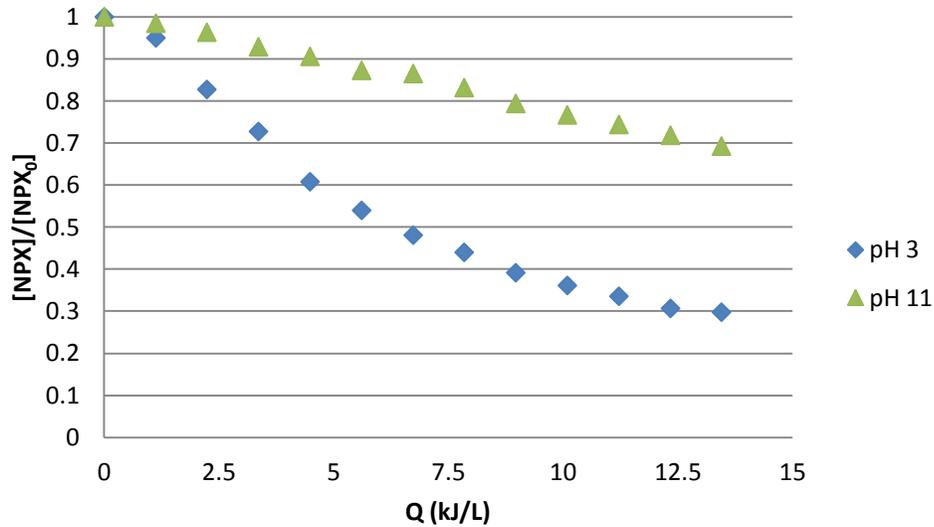


Figura 38. Resultados de la degradación de Naproxeno variando el pH en función de la energía acumulada (Q).

Para conocer los valores de la constante de pseudo-primer orden se utilizó el mismo procedimiento del punto 6.2. Obteniendo así la figura 39 y la tabla 15.

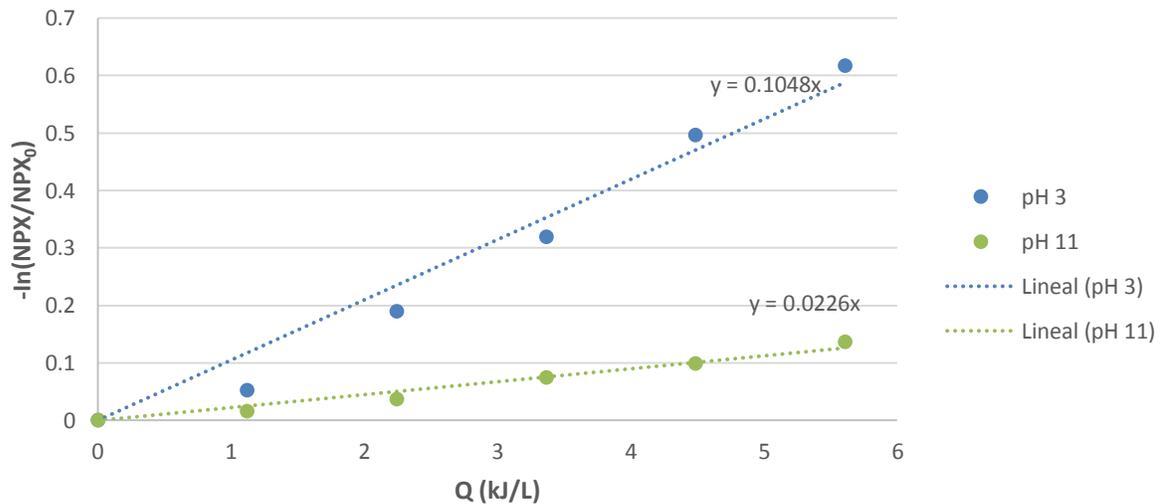


Figura 39. Constantes de pseudo-primer orden para la degradación de Naproxeno variando el pH.

Tabla 15. Constantes de pseudo-primer orden para la degradación de Naproxeno variando el pH.

pH	Constante k , [en (kJ/L) ⁻¹]
pH 3	0.1041
pH 11	0.0226

De los resultados anteriores podemos concluir que cuando tenemos un pH ácido, el porcentaje de degradación y la constante de pseudo-primer orden son mayores que en condiciones básicas. Logrando en este caso para un pH de 3, una degradación del 70.31 % con 0.01 g/L de catalizador, $Q = 13.45 \text{ KJ/L}$ y una $k = 0.1041$.

6.4. Efecto de la concentración de Naproxeno.

En este caso se prepararon dos soluciones de Naproxeno sódico de 1 L con una concentración de 5 y 10 mg/L; se les agregó 0.01 g/L de TiO_2 P-25. La solución fue irradiada dentro de la SolarBox durante 60 minutos utilizando el programa de 70 W/m^2 , 300-400 nm.

Se obtuvieron los datos de la Tabla y la Figura siguientes, teniendo que a una concentración menor de Naproxeno sódico tenemos un mejor nivel de degradación.

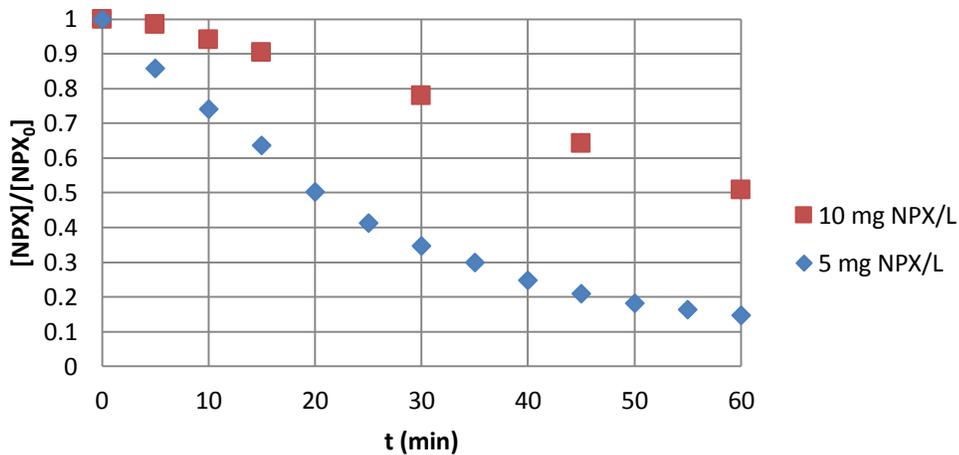


Figura 40. Resultados de la degradación de Naproxeno variando la concentración de éste en función del tiempo.

Tabla 16. Porcentajes de degradación de Naproxeno variando la concentración de éste.

[NPX]	% Degradación
5 mg NPX/L	85.28
10 mg NPX/L	49.22

Para tener los resultados en términos de la energía acumulada se utilizó la ecuación 2 del punto 6.2 así como también los parámetros de la tabla 12. Obteniendo la figura de la página siguiente.

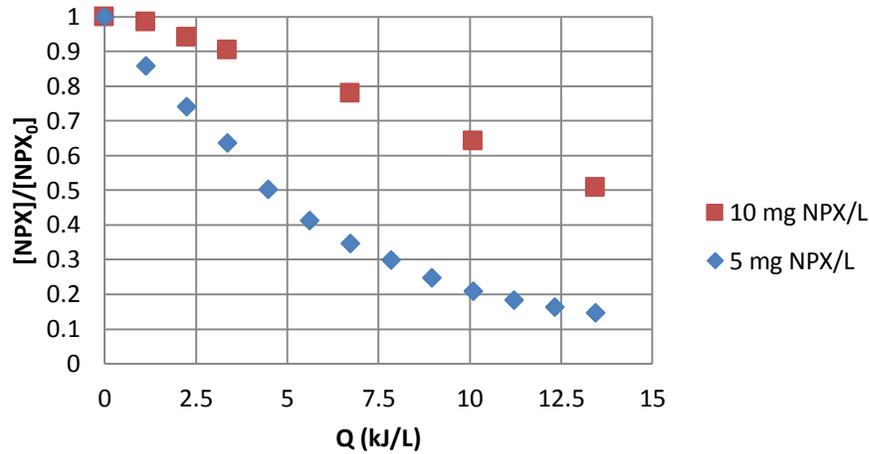


Figura 41. Resultados de la degradación de Naproxeno variando la concentración de éste en función de la energía acumulada (Q).

Para conocer los valores de la constante de pseudo-primer orden se utilizó el mismo procedimiento del punto 6.2. Obteniendo así la figura 42 y la tabla 17.

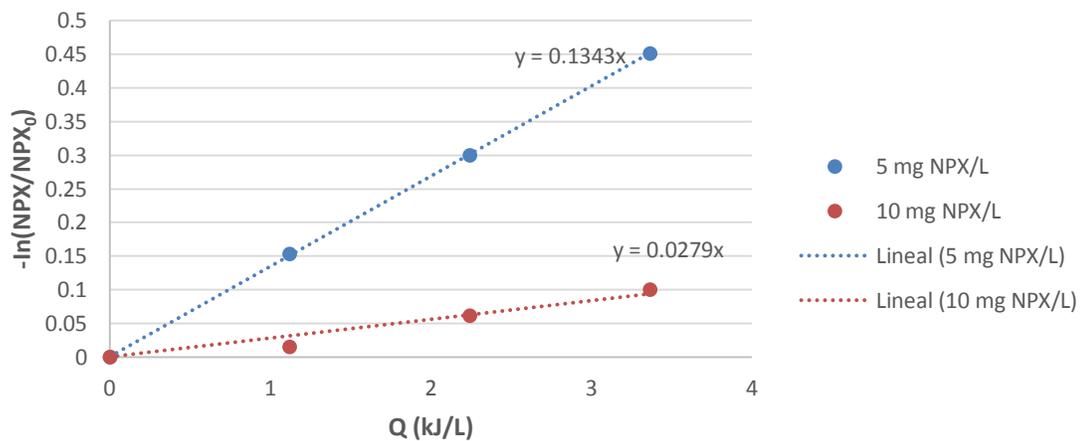


Figura 42. Constantes de pseudo-primer orden para la degradación de Naproxeno variando la concentración de éste.

Tabla 17. Constantes de pseudo-primer orden para la degradación de Naproxeno variando la concentración de éste.

[NPX]	Constante k , [en (kJ/L) ⁻¹]
5 mg NPX/L	0.1343
10 mg NPX/L	0.0279

De los resultados anteriores podemos concluir que cuando tenemos una concentración menor de Naproxeno el porcentaje de degradación y la constante de pseudo-primer orden son mayores. Logrando en este caso para una concentración de 5 mg/L una degradación del 85.28 % con 0.01 g/L de catalizador, $Q = 13.45 \text{ KJ/L}$ y una $k = 0.1343$.

Capítulo 7. Pruebas fotocatalíticas en CCP y CPC.

En este capítulo se presentan las pruebas de degradación de Naproxeno mediante fotocátalisis heterogénea (haciendo variaciones de la concentración de TiO_2 P-25) llevadas a cabo en los sistemas de reacción del CCP (Concentrador de Canal Parabólico) y CPC (Colector Parabólico Compuesto). Utilizando al Sol como fuente de fotones.



Figura 43. Vista del campo de concentradores de la Planta Solar del II-UNAM.

7.1. Generalidades.

Para realizar los cálculos con los datos UV (obtenidos de la estación radiométrica de la Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM) se utilizó la siguiente ecuación (tomada de [33]):

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{UV}_{G,n} \frac{A_r}{V_t} \quad (\text{Ecuación 2})$$

Donde:

$\overline{UV}_{G,n}$ Es el valor promedio de la irradiancia UV global durante el periodo de tiempo Δt_n (W/m²)

$$\Delta t_n = t_n - t_{n-1} \text{ (s)}$$

Q Es la energía acumulada por unidad de volumen (KJ/L) incidente sobre el foto-reactor.

A_r Es la superficie del colector solar (m²)

V_t Es el volumen total (L)

Para conocer la constante de pseudo-primer orden se grafica el logaritmo natural de la relación $[NPX]/[NPX_0]$ contra la energía acumulada (Q) y la pendiente de la recta obtenida es el valor de dicha constante (k). Es decir, el mismo procedimiento del capítulo 6.

7.2. Pruebas en el Concentrador de Canal Parabólico (CCP).

En este caso se prepararon las soluciones de Naproxeno sódico (60 L con una concentración de 10 mg/L) y la variable con la que se trabajó fue con la concentración del catalizador (0, 0.001, 0.01 y 0.05 g/L de TiO₂ P-25). La solución fue bombeada continuamente hacia el foto-reactor y recirculada al tanque, conformando un sistema de acuerdo al que se muestra en la figura de la página siguiente (figura 44).

Los parámetros utilizados para realizar los cálculos para tener los resultados en términos de la energía acumulada se presentan en la tabla siguiente:

Tabla 18. Parámetros para los cálculos de energía acumulada en el Concentrador de Canal Parabólico (CCP).

Parámetro	Valor
Volumen irradiado (V_{irr})	4.28 L
Volumen total (V_t)	60 L
Área	30 m ²
A/V_t	0.5
V_{irr}/V_t	0.0713

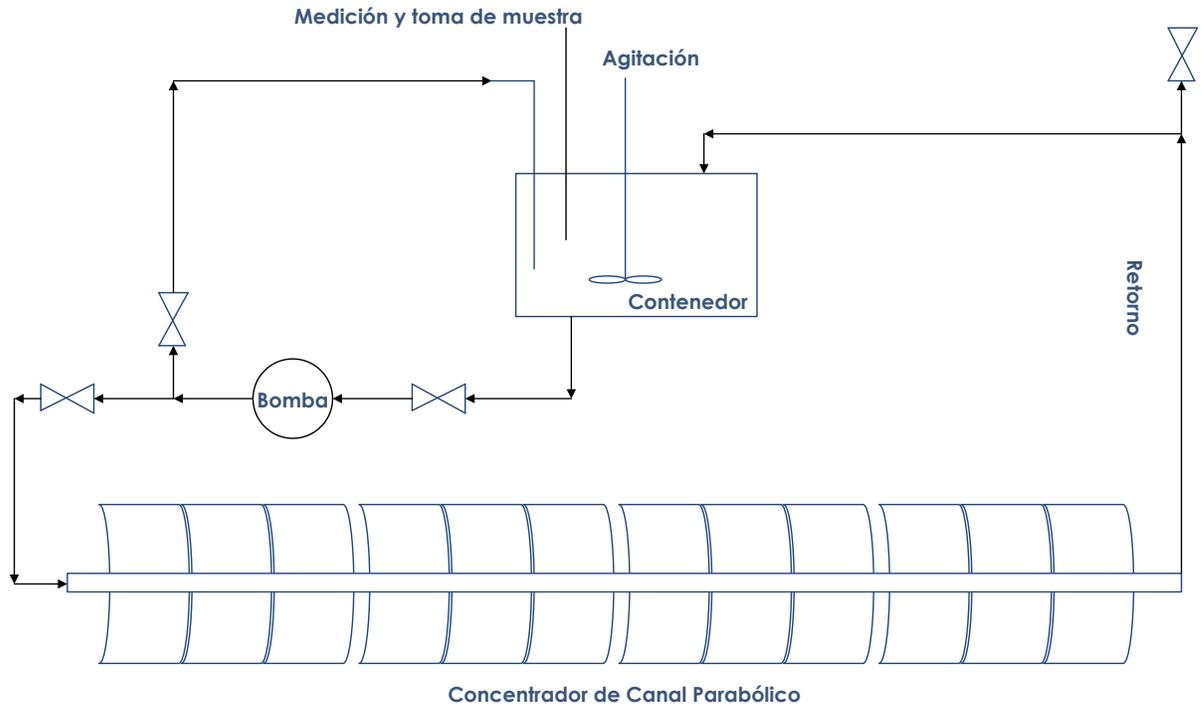


Figura 44. Sistema de reacción utilizado con el CCP.

De estas pruebas se obtuvieron los datos presentados a continuación mediante la figura 45, la figura 46 (página siguiente) y la tabla 19 (página siguiente).

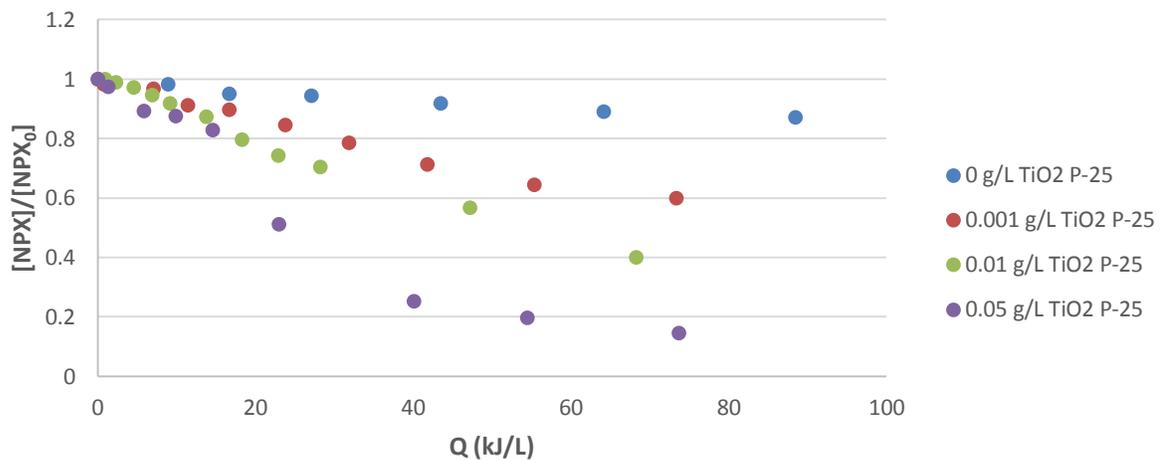


Figura 45. Resultados de la degradación de Naproxeno en el CCP variando la concentración de TiO₂ P-25 en función de la energía acumulada (Q).

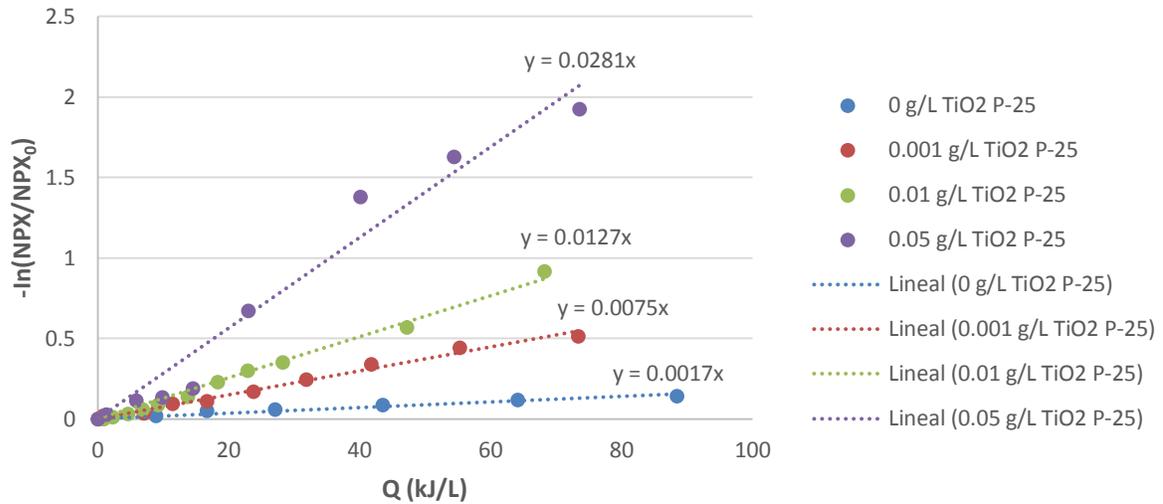


Figura 46. Constantes de pseudo-primer orden para la degradación de Naproxeno en el CCP variando la concentración de TiO₂ P-25.

Tabla 19. Constantes de pseudo-primer orden para la degradación de Naproxeno en el CCP variando la concentración de TiO₂ P-25

[TiO ₂ P-25]	Constante <i>k</i> , [en (kJ/L) ⁻¹]
0 g/L	0.0017
0.001 g/L	0.0075
0.01 g/L	0.0127
0.05 g/L	0.0281

De los resultados anteriores podemos concluir que en el CCP en el intervalo de 0 a 0.05 g/L de TiO₂ P-25 conforme vamos aumentando la cantidad de catalizador el porcentaje de degradación y el valor de *k* también lo hacen.

7.3. Pruebas en el Colector Parabólico Compuesto (CPC).

Los parámetros utilizados para realizar los cálculos para tener los resultados en términos de la energía acumulada se presentan en la tabla siguiente:

Tabla 20. Parámetros para los cálculos de energía acumulada en el Colector Parabólico Compuesto (CPC).

Parámetro	Valor
Volumen irradiado (V _{irr})	3.42 L
Volumen total (V _t)	20 L
Área	1.8 m ²
A/V _t	0.09
V _{irr} /V _t	0.1710

Para estas pruebas se prepararon las soluciones de Naproxeno sódico (20 L con una concentración de 10 mg/L) y la variable con la que se trabajo fue con la concentración del catalizador (0, 0.01 y 0.05 g/L de TiO₂ P-25). La solución fue bombeada continuamente hacia el foto-reactor y recirculada al tanque, conformando un sistema de acuerdo al que se muestra en la figura siguiente.

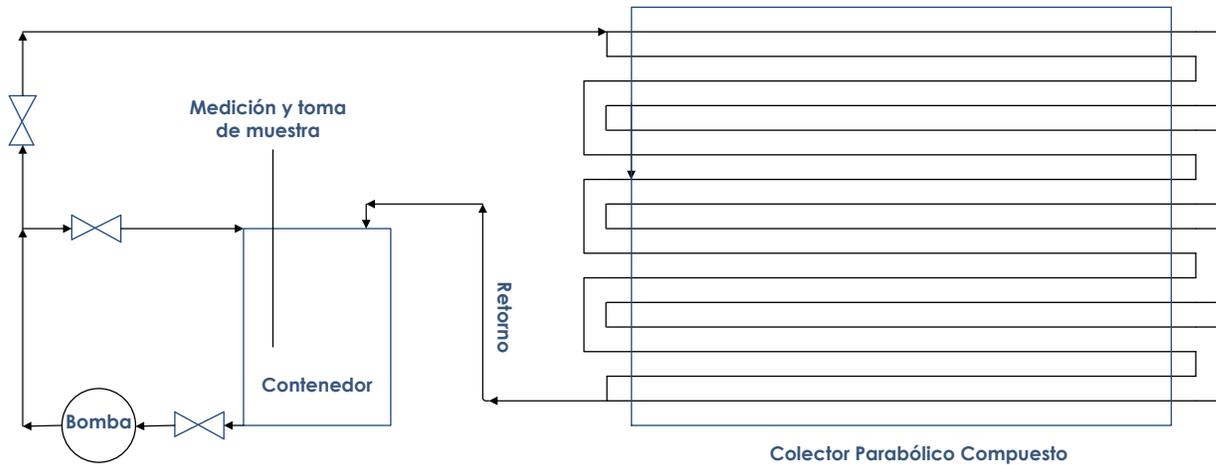


Figura 47. Sistema de reacción utilizado con el CPC.

De estas pruebas se obtuvieron los datos presentados mediante la figura 48, la figura 49 (página siguiente) y la tabla 21 (página siguiente).

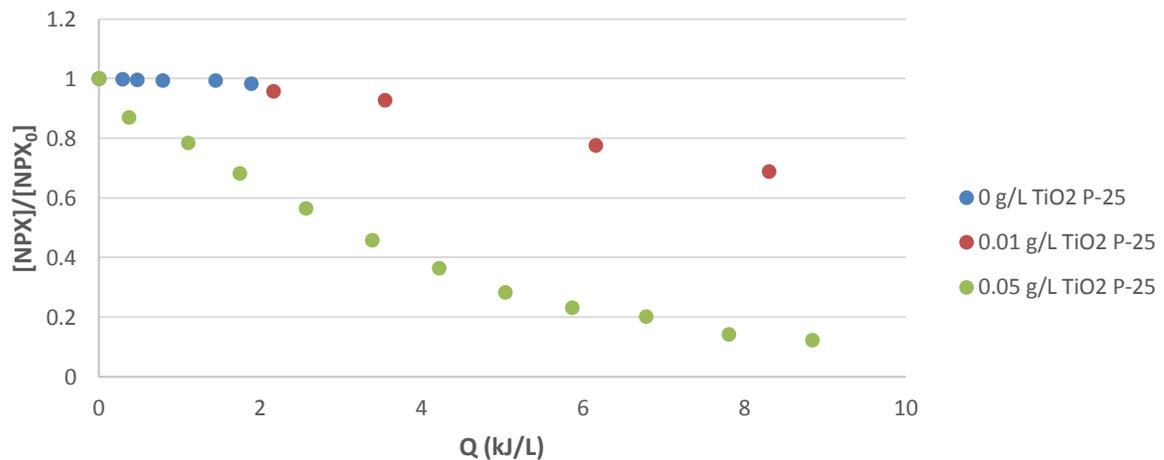


Figura 48. Resultados de la degradación de Naproxeno en el CPC variando la concentración de TiO₂ P-25 en función de la energía acumulada (Q).

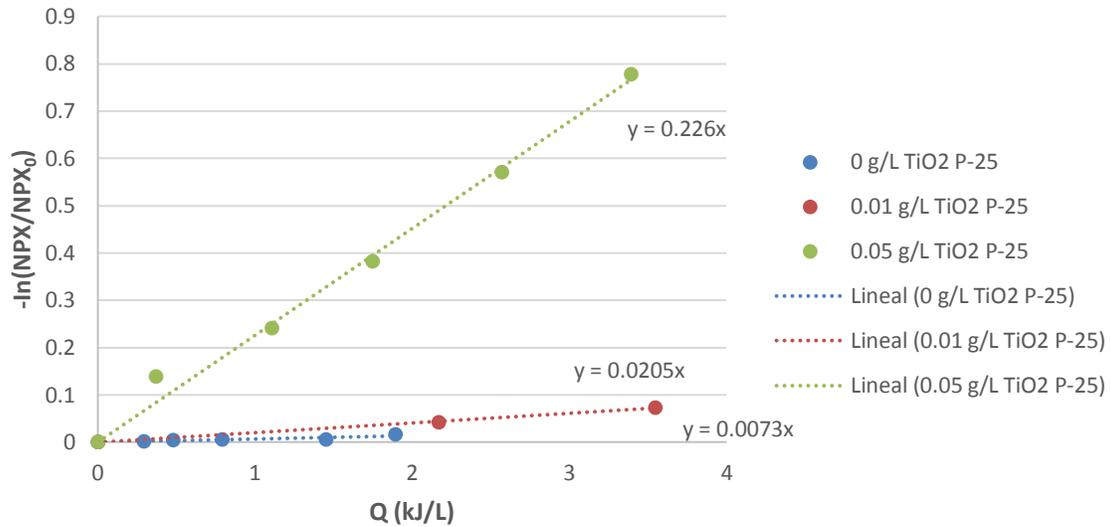


Figura 49. Constantes de pseudo-primero orden para la degradación de Naproxeno en el CCP variando la concentración de TiO₂ P-25.

Tabla 21. Constantes de pseudo-primero orden para la degradación de Naproxeno en el CCP variando la concentración de TiO₂ P-25.

[TiO ₂ P-25]	Constante <i>k</i> , [en (kJ/L) ⁻¹]
0 g/L	0.0073
0.01 g/L	0.0205
0.05 g/L	0.2260

De los resultados anteriores podemos concluir que en el reactor CPC en el intervalo de 0 a 0.05 g/L de TiO₂ P-25 conforme vamos aumentando la cantidad de catalizador el porcentaje de degradación y el valor de *k* también lo hacen.

Conclusiones.

Debido a que cada sistema de reacción posee parámetros diferentes no es tan simple compararlos directamente, pero a partir de lo observado con la SolarBox es posible extrapolar los efectos observados hacia los otros sistemas.

A continuación se presenta una tabla con los principales parámetros y resultados obtenidos en los sistemas con los que se trabajó.

Tabla 22. Parámetros de los diferentes sistemas de reacción.

Reactor	SolarBox	CCP	CPC
Volumen irradiado (V_{irr})	0.39 L	4.28 L	3.42 L
Volumen total (V_t)	1 L	60 L	20 L
Área	0.0534 m ²	30 m ²	1.8 m ²
A/V_t	0.0534	0.5	0.09
V_{irr}/V_t	0.39	0.0713	0.1710
Constante k [en (kJ/L)⁻¹]	0.0077 @ 0 g/L TiO ₂ 0.0235 @ 0.005 g/L TiO ₂ 0.0246 @ 0.01 g/L TiO ₂ 0.0392 @ 0.05 g/L TiO ₂ 0.1733 @ 0.1 g/L TiO ₂ 0.7920 @ 0.5 g/L TiO ₂	0.0017 @ 0 g/L TiO ₂ 0.0075 @ 0.001 g/L TiO ₂ 0.0127 @ 0.01 g/L TiO ₂ 0.0281 @ 0.05 g/L TiO ₂	0.0073 @ 0 g/L TiO ₂ 0.0205 @ 0.01 g/L TiO ₂ 0.2260 @ 0.05 g/L TiO ₂
Concentración de Naproxeno	10 mg/L	10 mg/L	10 mg/L

De todos los resultados anteriores podemos concluir que en la SolarBox (en el intervalo de 0 a 0.5 g/L de TiO₂ P-25), en el CCP (en el intervalo de 0 a 0.05 g/L de TiO₂ P-25) y en el CPC (en el intervalo de 0 a 0.05 g/L de TiO₂ P-25) conforme vamos aumentando la cantidad de catalizador el porcentaje de degradación y el valor de k también lo hacen. Aunque hay que ser prudentes ya que después de cierta concentración de catalizador se presenta un fenómeno de inhibición, lo cual sería doblemente malo para el proceso (por el uso en exceso de catalizador y la disminución en los niveles de degradación).

Para decidir qué sistema de reacción (CCP o CPC) es mejor para realizar futuros experimentos de fotocátalisis en la Planta Solar del II-UNAM, se propone tomar en cuenta las constantes de pseudo-primer orden de la tabla 22 (Constante k en L/kJ) y ya que para el caso del CPC son mayores puede decirse que éste es el mejor. Ya que por cada kJ de energía acumulada (Q) en éste, una mayor cantidad de Naproxeno está reaccionando.

Cuando se realiza fotocátalisis con el catalizador en suspensión como en este caso, es necesario incorporar una etapa de separación del catalizador y el agua tratada. Para reducir la saturación del filtro o una posible ruptura de este, de acuerdo a la experiencia obtenida al realizar estos experimentos, se recomienda utilizar una concentración de TiO₂ P-25 entre 0.01 y 0.05 g/L.

En cuanto a trabajar a pH ácido, la necesidad de agregar químicos para ajustar el pH y teniendo en cuenta la idea de aumentar el volumen de agua procesada, resulta preferible trabajar al pH que tenga el agua en cuestión.

Lo que sería un factor a tomar en cuenta es la relación V_{Irr}/V_t (ver tabla 22) pues de un volumen total procesado solo un bajo porcentaje es irradiado en los foto-reactores (39 % en la Solar Box, 7.13 % en el CCP y 17.1 % en el CPC) así que sería bueno probar un aumento en el área del concentrador, en el diámetro y longitud de los tubos de vidrio logrando probablemente mayores niveles de degradación.

También sería preciso realizar nuevos ensayos que permitan optimizar ciertos parámetros como la concentración de TiO_2 sumada a la adición de algún oxidante como el agua oxigenada (H_2O_2) o el persulfato de sodio.

Además, y de cara a la ampliación de la investigación utilizando como fuente de energía la luz solar, sería conveniente ahondar en el estudio del dopado de los fotocatalizadores con objeto de ampliar la banda de absorción de estos materiales hacia longitudes de onda más próximas al visible.

Por último, este trabajo ha servido para la puesta a punto de los sistemas de reacción de la Planta Solar del II-UNAM, los cuales podrán ser utilizados próximamente por otros compañeros para el estudio de diferentes contaminantes, con diferentes variaciones. Y a fin de cuentas la degradación de contaminantes presentes en agua mediante fotocátalisis solar, resulta ser un proceso que debe ser analizado en mayor profundidad de cara a establecer su viabilidad económica en México a escala industrial.

Anexos.



Figura 50. Vista del Jardín Botánico de la UNAM, al lado de la Planta Solar del II-UNAM.

A.1. Potenciales horarios de operación en la Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM.

El objetivo de este anexo es evaluar los potenciales horarios de operación en la Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM para poder llevar a cabo experimentos de Fotocátalisis Solar, utilizando datos de irradiancia global para cada hora y durante todo el año obtenidos de un software (Autodesk® Ecotect® Analysis 2011). Pensando en la planeación de los experimentos y el futuro aumento de capacidad instalada para poder tratar mayor volumen de agua contaminada, surge la necesidad de conocer los horarios en los que se puede operar y el recurso solar disponible. Para esto se utilizó Autodesk® Ecotect® Analysis 2011 (Ver Figura 51), con el cual podemos apreciar las diferentes posiciones del Sol durante todo el año para el lugar en el que se encuentra la Planta Solar mediante las gráficas solares que se pueden generar (Ver Figuras 52, 53 y 54).

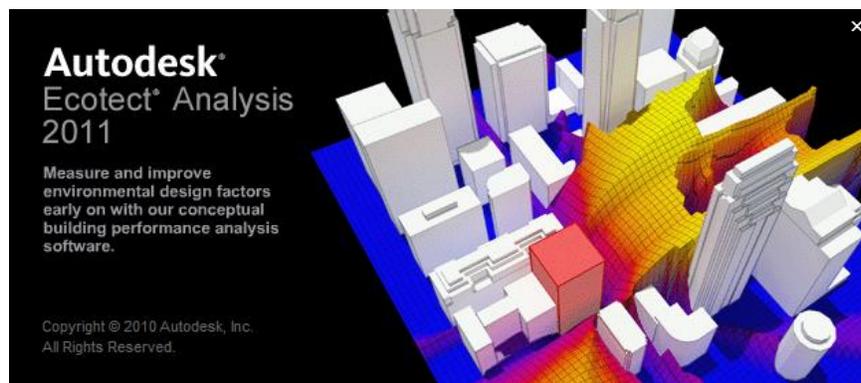


Figura 51. Pantalla de bienvenida del software Autodesk® Ecotect® Analysis 2011.

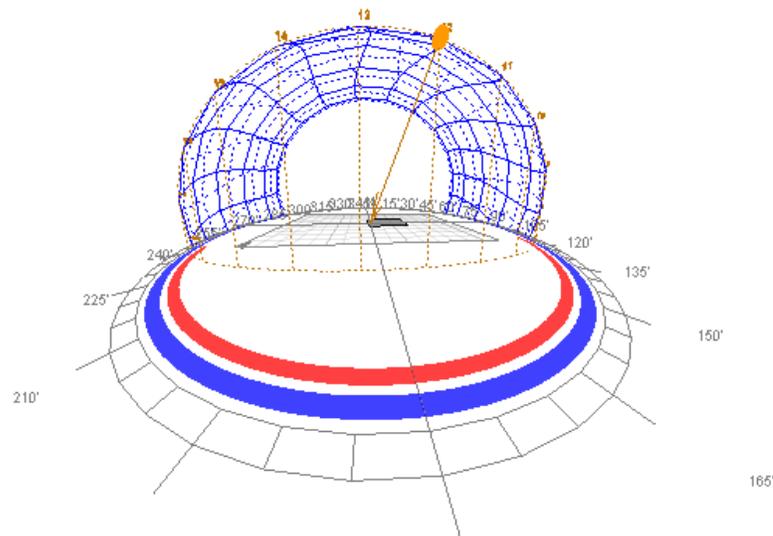


Figura 52. Representación de las trayectorias solares para la Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM (obtenida con Autodesk® Ecotect® Analysis 2011).

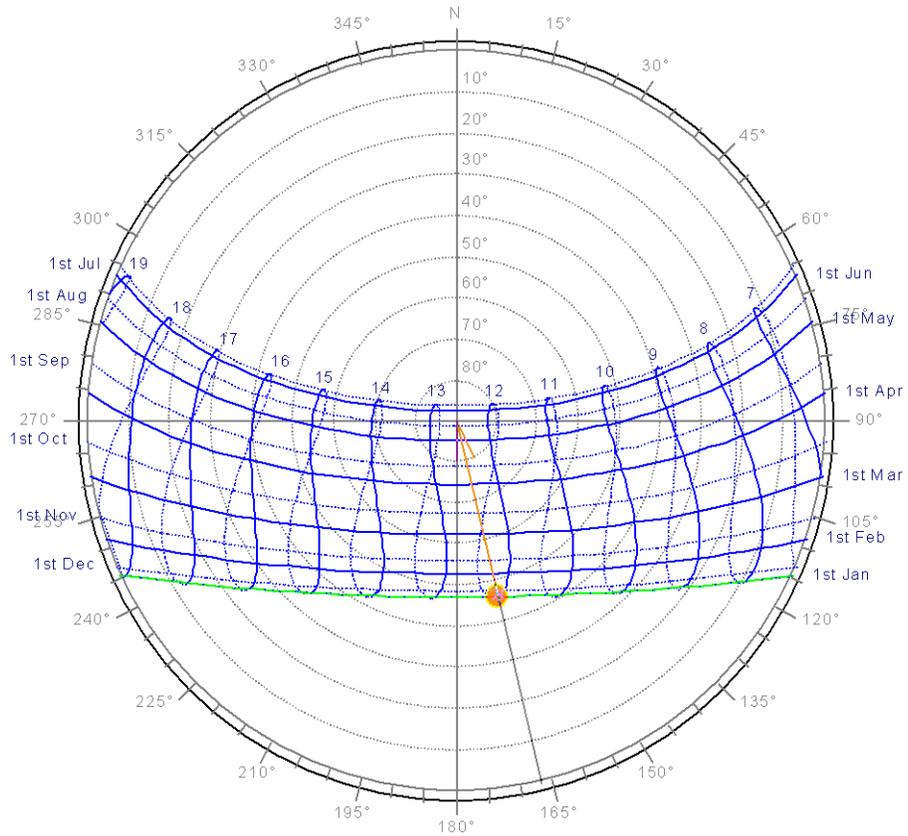


Figura 53. Gráfica solar con proyección equidistante para la Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM (obtenida con Autodesk® Ecotect® Analysis 2011).

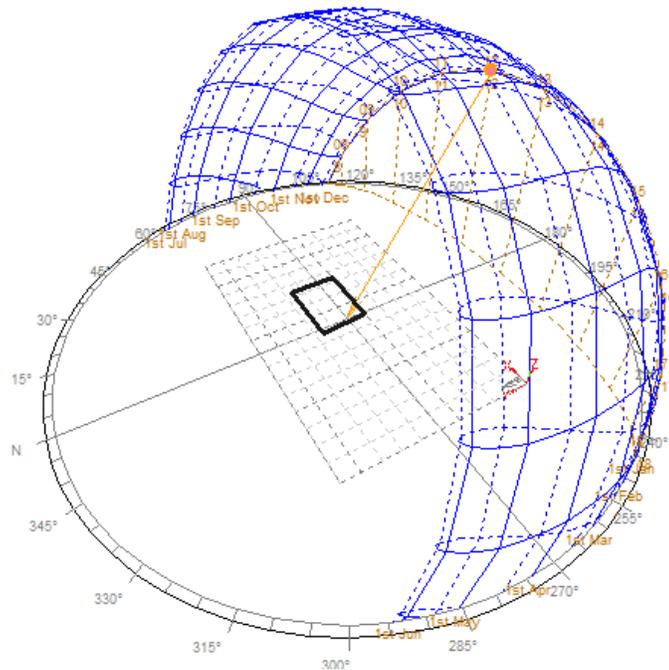


Figura 54. Representación en 3D de las trayectorias solares para la Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM (obtenida con Autodesk® Ecotect® Analysis 2011).

Además utilizando los datos climáticos del software Energy Plus para la ciudad de México y con la Herramienta de Análisis de éste podemos calcular los datos de Irradiación Solar Global Disponible para todo el año, ya sea la cantidad total por hora, o la cantidad total mensual. Considerando que el 5% del espectro solar corresponde a la radiación UV (que es la que se utiliza en la fotocátalisis heterogénea) se obtienen con esto las tablas 23, 24, 25, 26 y 27; así como la Figura 55 de las páginas siguientes.

Tabla 23. Irradiación global total por hora disponible para el primer semestre del año (obtenido con Autodesk® Ecotect® Analysis 2011) e Irradiación UV estimada para la Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM.

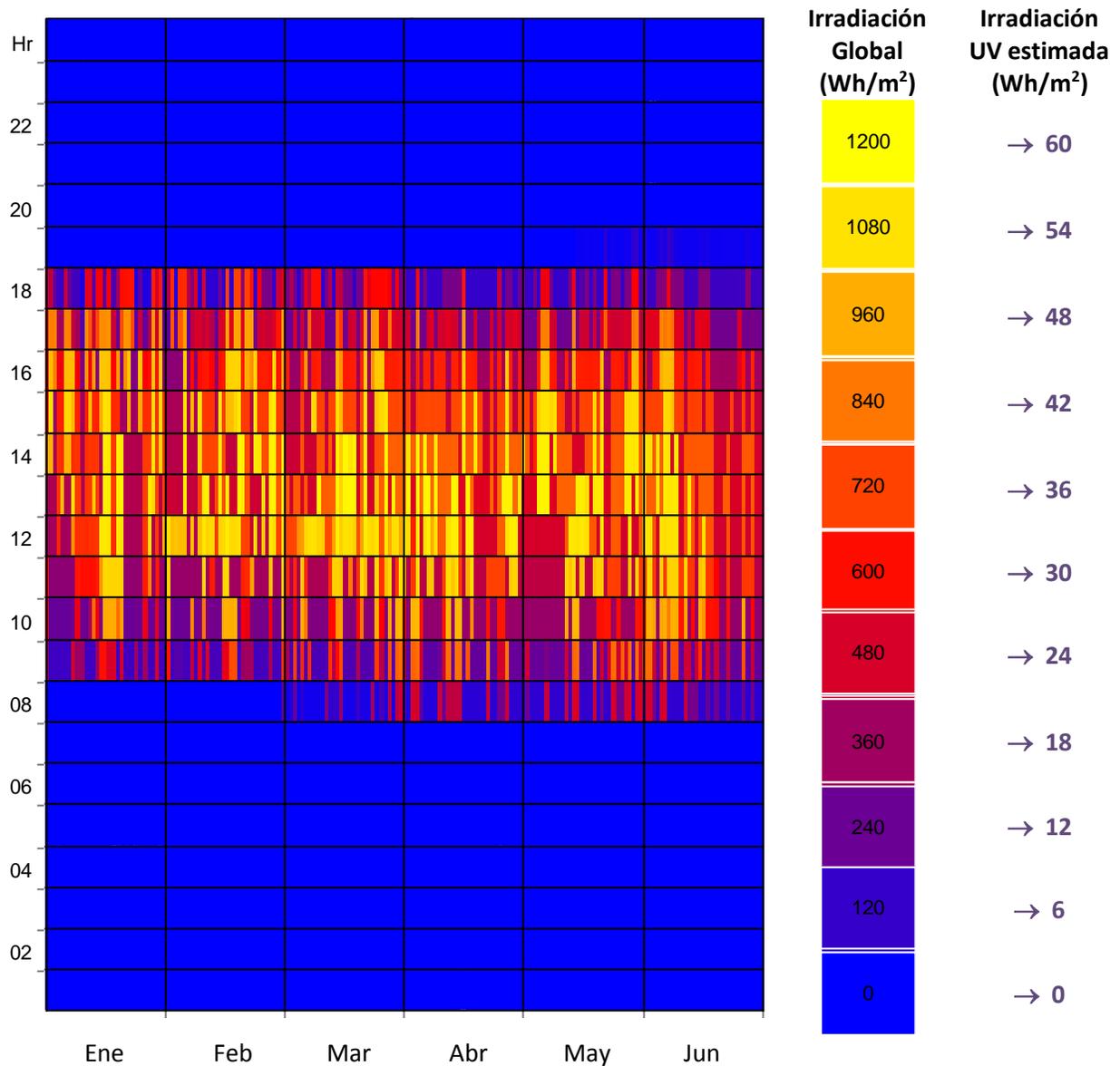


Tabla 24. Irradiación global total por hora disponible para el segundo semestre del año (obtenido con Autodesk® Ecotect® Analysis 2011) e Irradiancia UV estimada para la Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM.

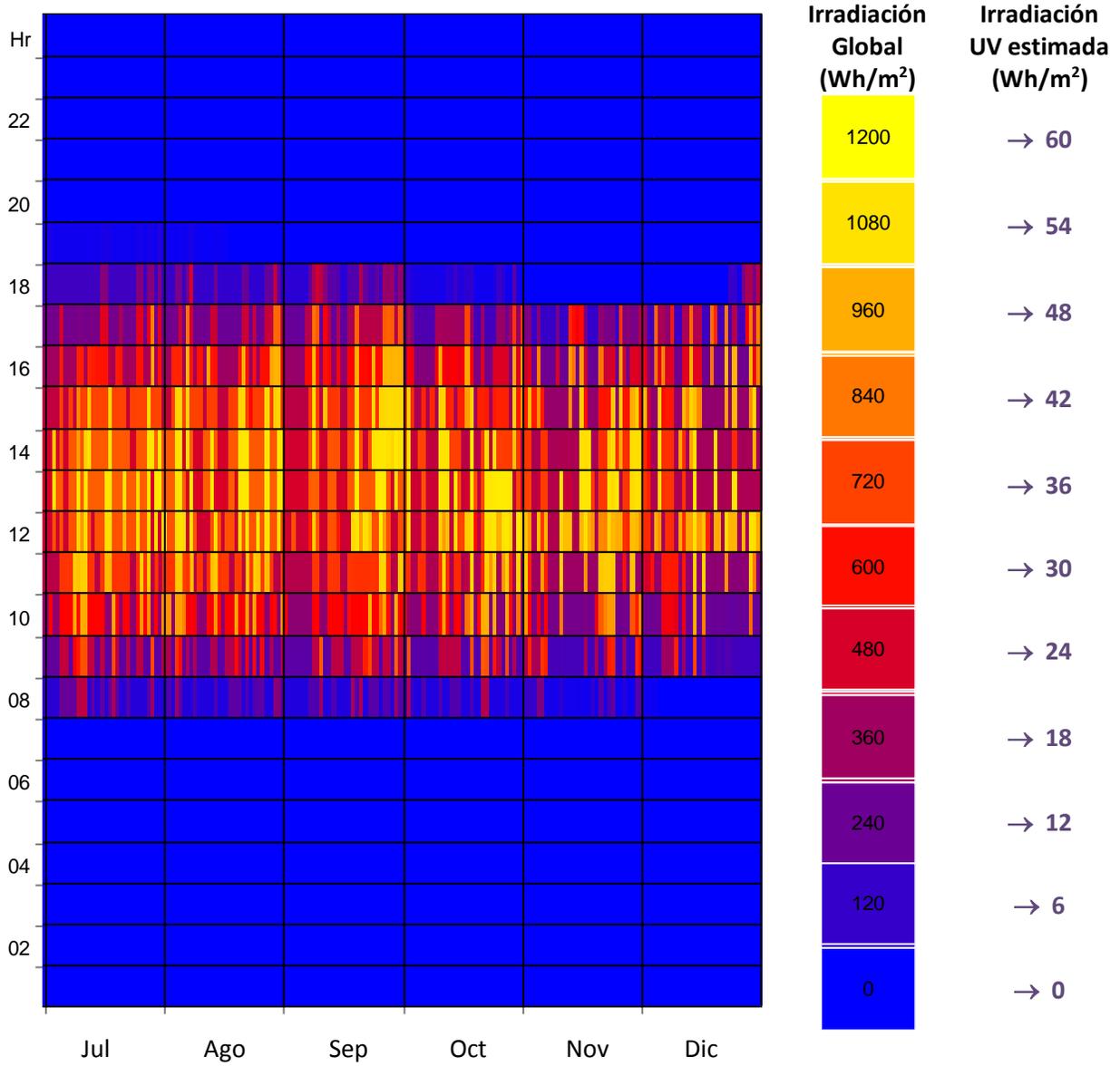


Tabla 25. Irradiación global total mensual disponible para el primer semestre del año (obtenido con Autodesk® Ecotect® Analysis 2011) e Irradiancia UV estimada para la Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM.

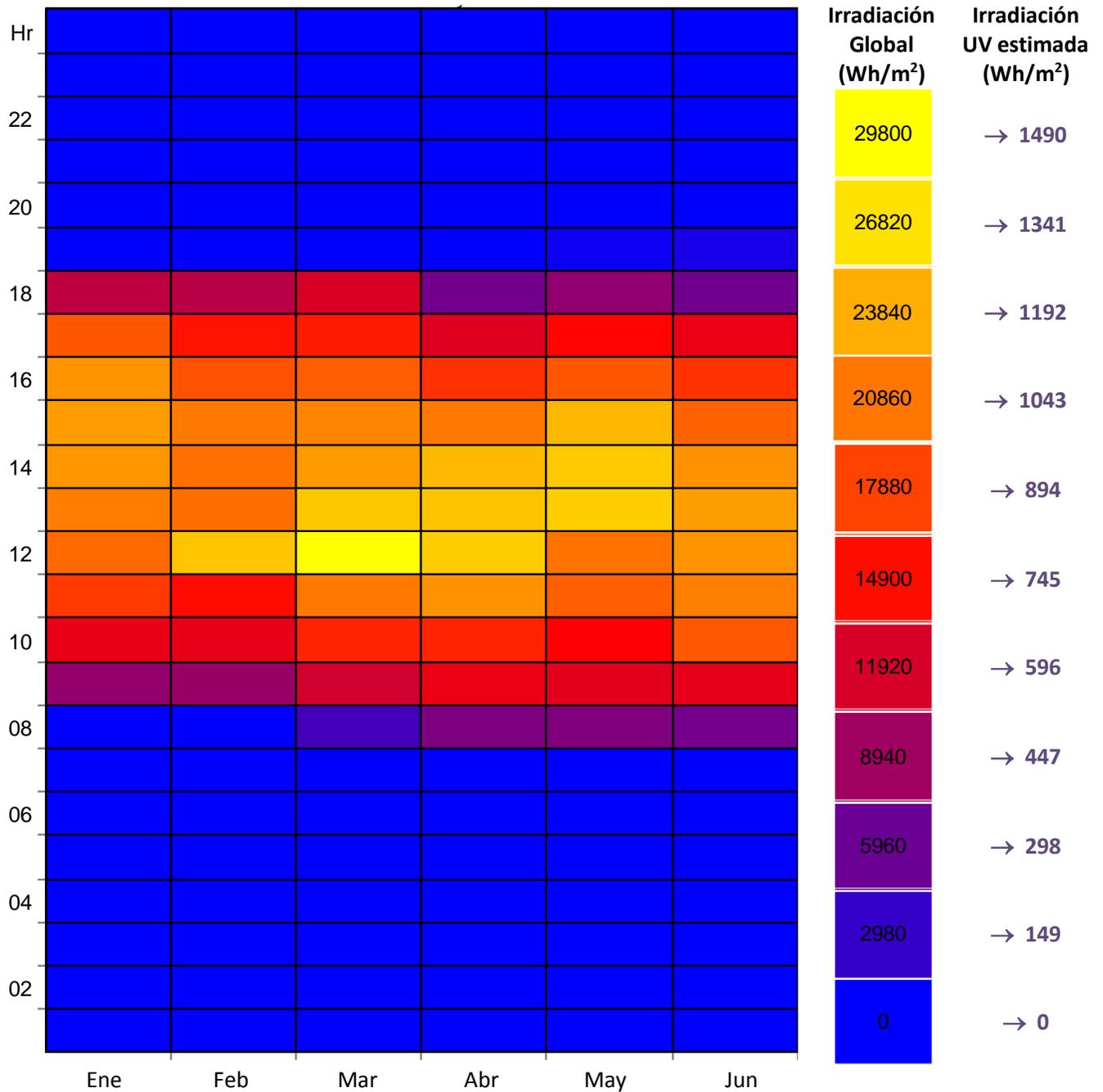


Tabla 26. Irradiación global total mensual disponible para el segundo semestre del año (obtenido con Autodesk® Ecotect® Analysis 2011) e Irradiancia UV estimada para la Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM.

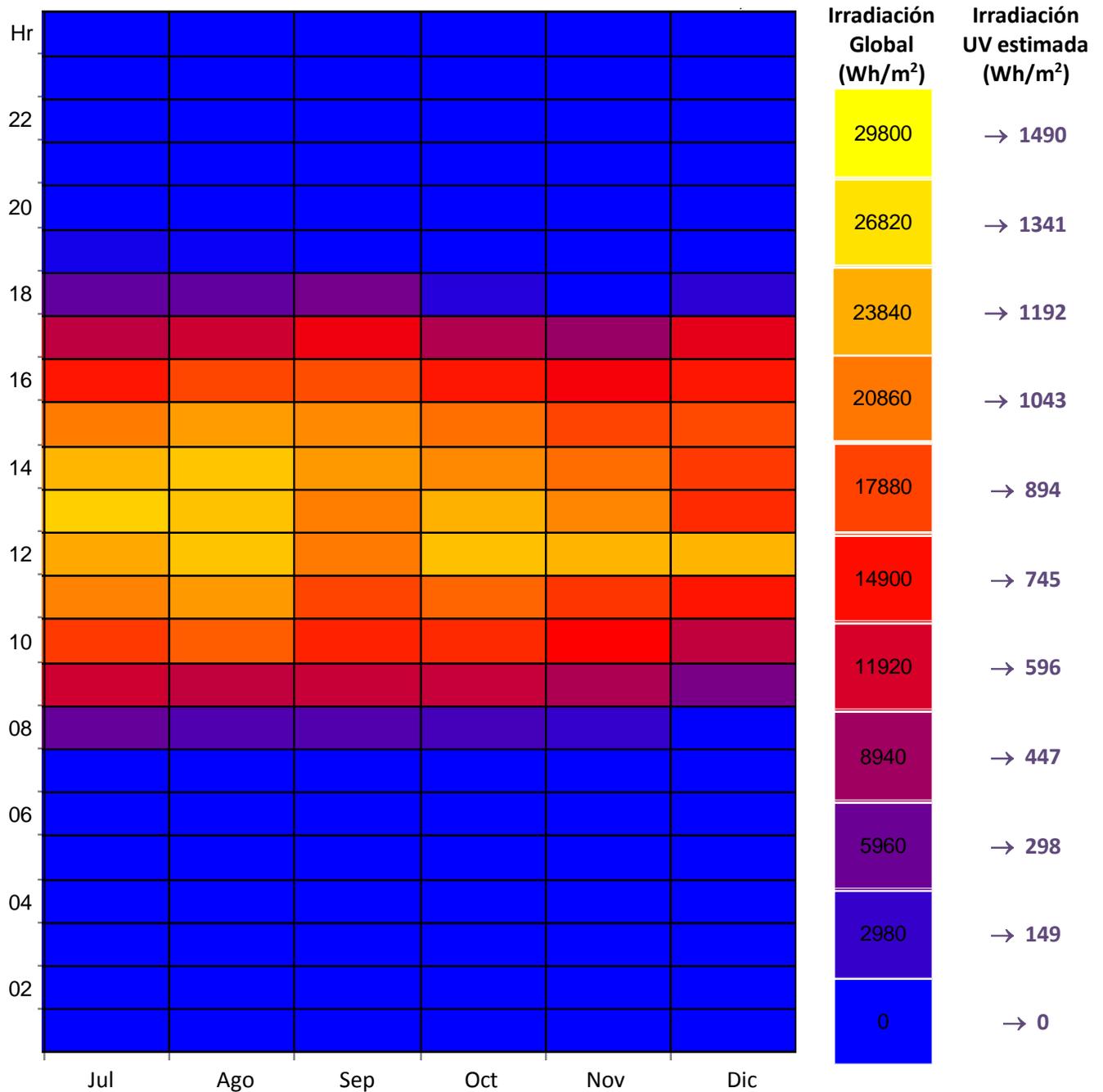


Tabla 27. Irradiación global total disponible (obtenido con Autodesk® Ecotect® Analysis 2011) e Irradiancia UV estimada para la Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM.

Mes	Irradiación Global Disponible (Wh/m ²)	Irradiación UV Estimada (Wh/m ²)	Mes	Irradiación Global Disponible (Wh/m ²)	Irradiación UV Estimada (Wh/m ²)
Enero	183349	9167.45	Julio	185717	9285.85
Febrero	167257	8362.85	Agosto	189003	9450.15
Marzo	202005	10100.25	Septiembre	176196	8809.8
Abril	188223	9411.15	Octubre	171123	8556.15
Mayo	192859	9642.95	Noviembre	148839	7441.95
Junio	182060	9103	Diciembre	135219	6760.95
Total	2121850	106092.5	-	-	-

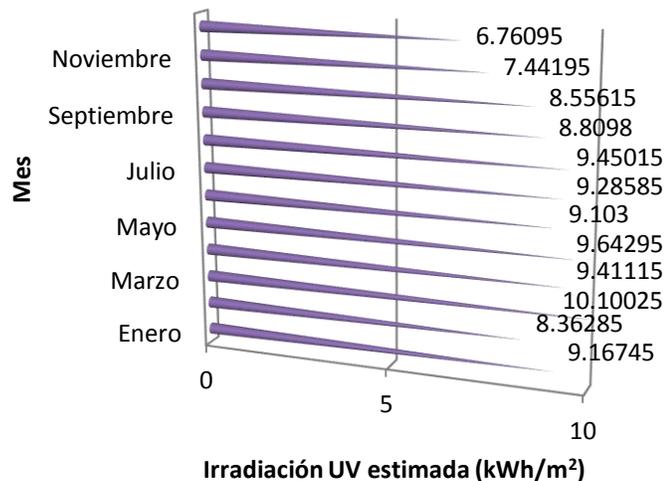


Figura 55. . Gráfica de la irradiación UV estimada total para cada mes de acuerdo a la Tabla 27.

Como puede apreciarse en los datos obtenidos del software Autodesk® Ecotect® Analysis 2011 y las estimaciones realizadas, en el lugar donde se encuentra la Planta Solar existe irradiación UV disponible prácticamente de forma regular en un periodo de 11 horas comprendido entre las 7:00 y las 18:00 (excepto los meses de Enero, Febrero, Noviembre y Diciembre que poseen una hora menos). Por esto los experimentos pueden ser planeados para aprovechar la irradiación UV durante este intervalo, a menos que se prefiera tener un horario aún más regular durante el año (pensando en una planta más grande con horarios de operación fijos) que sería de las 8:00 a las 17:00 (periodo de 9 horas).

Y para un día cualquiera de operación en esta planta podemos tener irradiación UV (estimada) disponible con variaciones que van de 0 a 60 Wh/m² dependiendo de la época del año y de otros factores (como la nubosidad, lluvias, viento, etc.). Siendo Marzo el mes con mayor irradiación UV disponible (estimada).

Cabe aclarar que este trabajo es meramente preliminar (pues sólo se utilizó para planear los experimentos en los reactores tipo CCP y CCP DE LA Planta Solar del II-UNAM) y parte del supuesto de que aproximadamente el 5% del espectro solar corresponde a la radiación UV, sin considerar otros factores (como la nubosidad, lluvias, viento, etc.).

Además para la evaluación de la energía acumulada en los reactores de un día de experimentos (posteriores a este estudio preliminar), se hizo uso de los datos de la estación radiométrica de la Planta Solar del Instituto de Ingeniería de la UNAM. Y según los datos de esta en los meses de verano la radiación ultravioleta (UV) alcanza niveles de hasta 42 watts por metro cuadrado en la mayoría de los días ([54], [58]).

Las mediciones se hacen cada cinco segundos y son registradas en una base de datos por periodos de cinco minutos. La irradiancia solar global se mide con el uso de un piranómetro de banda giratoria, en tanto que la ultravioleta con un radiómetro Eppley. En días nublados o cielos parcialmente nublados, en que la radiación directa es la predominante, se alcanzan los mayores índices de radiación ultravioleta, debido a que las nubes actúan como lupas y aumentan el fenómeno ([54], [58]).

A.2. Degradación de Naproxeno vía fotocátalisis heterogénea, con un simulador solar (SolarBox) utilizando como catalizador TiO_2 P-25 y P-331.

A.2.1. Sección experimental.

Para los experimentos se utilizó Naproxeno sódico de Sigma-Aldrich para facilitar la elaboración de las soluciones. El Naproxeno fue disuelto en agua desionizada para obtener soluciones de 10 mg/L en los casos de valores de pH diferentes se ajustaron con HCl/NaOH (Sigma).

Se realizó el seguimiento del Naproxeno midiendo su pico de mayor absorbancia (230 nm) con un espectrofotómetro Shimadzu.

Los experimentos fueron divididos en dos casos:

- Para el caso 1 se utilizó TiO_2 P-25 comercial (Aeroxide).
- Para el caso 2 se utilizó TiO_2 nanotubular (P-331, 364 m^2/g) desarrollado en el Instituto Mexicano del Petróleo ([65] y [39]).

Se utilizó una SolarBox SunTest XLS+ ATLAS como fuente de fotones (Figura 56), en la cual pueden programarse diversos intervalos de irradiancia a diferente cantidad de W/m^2 , dentro del rango de 300-400nm. Y en la cámara de esta se colocó un foto-reactor de cristal (Figura 57) con un volumen irradiado de 0.39 L.



Figura 56. Imagen de la SolarBox SunTest XLS+ ATLAS utilizada en los experimentos.



Figura 57. Foto-reactor utilizado en los experimentos.

También se utilizó un tanque enchaquetado de 2 L con agitación (Utilizando una parrilla y agitador magnético) y la temperatura de la chaqueta fue controlada con un baño de calentamiento.

La solución fue bombeada continuamente hacia la SolarBox y recirculada al tanque, conformando un sistema de acuerdo al que se muestra en la figura 58 de la siguiente página.

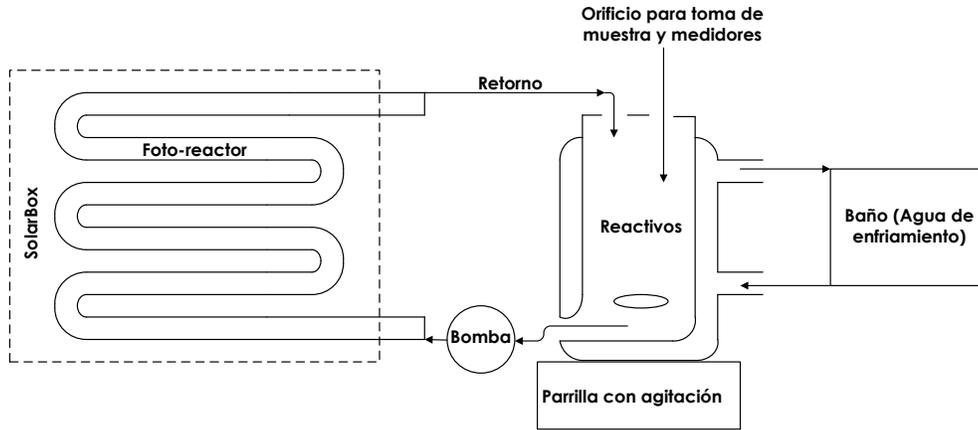


Figura 58. Esquema del sistema utilizado para realizar los experimentos.

En la parte superior del tanque se encuentra la entrada utilizada para toma de muestra y mediciones de las diferentes variables (T, pH, O₂ disuelto, etc.). Antes de colocar la muestra en el espectrofotómetro se filtró utilizando un filtro (tipo HAWP de 0.45 μm).

A.2.2. Resultados.

Caso 1. Utilizando TiO₂ P-25.

En este caso se prepararon las soluciones de Naproxeno (2 L con una concentración de 10 mg/L) y la variable con la que se trabajó fue con la concentración del catalizador (0, 0.005, 0.01, 0.05 y 0.1g/L de TiO₂).

La solución fue irradiada dentro de la SolarBox durante 60 minutos utilizando el programa de 70 W/m², 300-400 nm.

Se obtuvieron los datos de la tabla 28 (y la figura 59), teniendo que a medida que aumenta la cantidad de catalizador también lo hace el nivel de degradación.

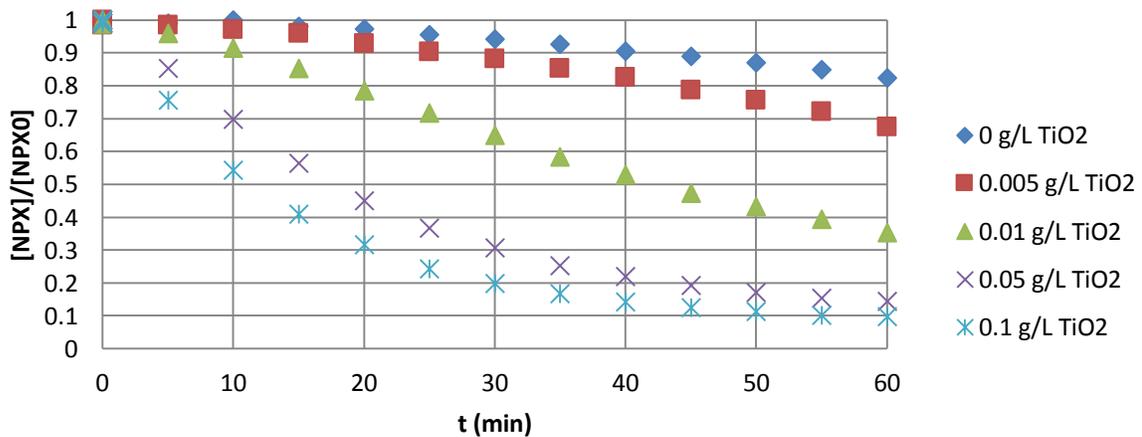


Figura 59. Resultados de la degradación de Naproxeno utilizando TiO₂ P-25.

Tabla 28. Porcentajes de la degradación de Naproxeno utilizando TiO₂ P-25.

[TiO ₂ P-25]	%
0 g/L	17.69
0.005 g/L	32.6
0.01 g/L	64.81
0.05 g/L	85.65
0.1 g/L	90.41

Caso 2. Utilizando TiO₂ P-331.

En este caso también se prepararon las soluciones de Naproxeno (2 L, 10 mg/L) y se realizaron variaciones de la concentración del catalizador (0, 0.005, 0.01, 0.1 y 1g/L de TiO₂).

La solución fue irradiada dentro de la SolarBox durante 60 minutos utilizando el programa de 70 W/m², 300-400 nm. Obteniendo los datos de la tabla 29 (y la figura 60).

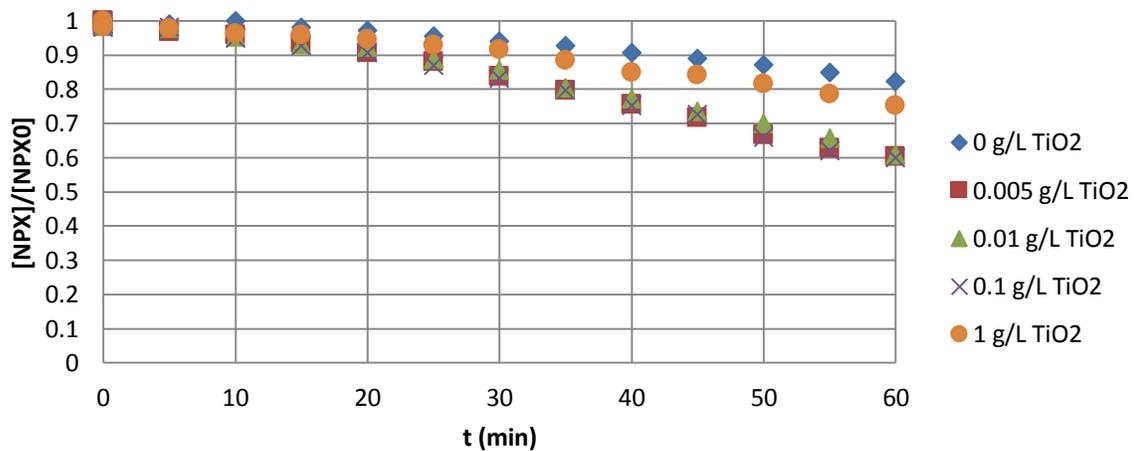


Figura 60. Resultados de la degradación de Naproxeno utilizando TiO₂ P-331.

Tabla 29. Porcentajes de la degradación de Naproxeno utilizando TiO₂ P-331.

[TiO ₂ P-331]	%
0 g/L	17.69
0.005 g/L	39.62
0.01 g/L	39.07
0.1 g/L	40.05
1 g/L	24.84

Al ver que la tendencia no resultó ser como en la del caso 1 se decidió realizar variaciones del valor de pH para ver si hay mejoras.

Ya que de acuerdo al valor del punto de carga cero (≈ 6 para el TiO_2) y del pH con el que se esté trabajando será la polarización de la superficie. Si el $\text{pH} > \text{PZC}$ es más fácil que se adsorban cationes y si el $\text{pH} < \text{PZC}$ es más fácil que se adsorban los aniones [59].

Obteniendo los datos mostrados en la tabla 30 (y la figura 61).

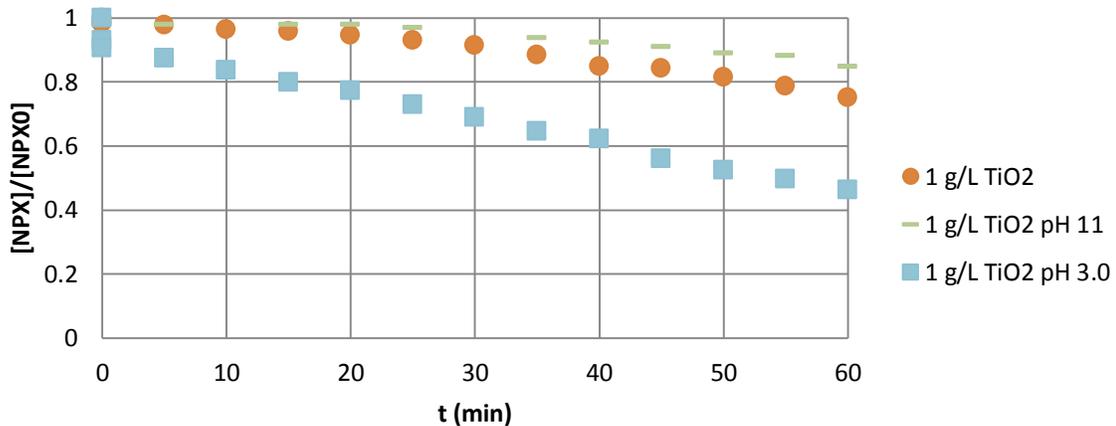


Figura 61. Resultados de la degradación de Naproxeno utilizando 1 g/L de TiO_2 P-331 a diferentes valores de pH.

Tabla 30. Degradación de Naproxeno utilizando TiO_2 P-331 a diferentes valores de pH.

[TiO_2 P-331]	%
1 g/L @ pH = 3.0	53.69
1 g/L @ pH	24.84
1 g/L @ pH	15.18

A.2.3. Conclusiones.

De los resultados del Caso 1, podemos concluir que en el intervalo de 0 a 0.1 g/L de TiO_2 P-25 conforme vamos aumentando la cantidad de catalizador el porcentaje de degradación también lo hace. Logrando una degradación del 90.41 % con 0.1 g/L de catalizador.

En cuanto al caso 2, en el intervalo de 0 a 1 g/L de TiO_2 P-331 no pasa lo mismo, pues para algunos valores de concentración (0.005, 0.01 y 0.1 g/L) de catalizador, el porcentaje de degradación se mantiene alrededor del 40 %. Y al pasar de estos valores, parece presentarse un fenómeno de inhibición, pues para el valor de 1 g/L, el valor de degradación baja hasta 24.84 %.

Al ser inferiores los niveles de degradación del caso 2 comparados con el caso 1, se realizaron variaciones del valor de pH para la concentración de 1 g/L. Logrando una mejora, pues para el valor de pH de 3 se obtuvo un porcentaje de degradación de 53.69 %, mayor que los otros dos (pH = 11 y pH natural) pero muy inferior a los valores obtenidos del caso 1 (que a partir de la concentración de 0.01 g/L de TiO₂ P-25 se obtienen porcentajes de degradación mayores del 60 %).

Por todo esto, se concluye que para realizar las pruebas de degradación de Naproxeno vía fotocátalisis heterogénea en los equipos del II-UNAM (Reactor CPC <Colector Parabólico Compuesto > y Reactor tipo CCP <Concentrador de Canal Parabólico>) se requieren mayores cantidades de reactivos, entonces resulta más conveniente utilizar TiO₂ P-25 ya que es más fácil de conseguir (por ser comercial y no tener que sintetizarlo) y dar mayores niveles de degradación.

A.3. Imágenes.



Figura 62. Interior de la cámara de la SolarBox.



Figura 63. Sistema utilizado para las pruebas en la SolarBox.



Figura 64. Vista posterior del sistema de reacción del CCP.



Figura 65. Vista del tubo de cristal del CCP.



Figura 66. Agitador utilizado en el sistema de reacción del CCP.



Figura 67. Contenedor del sistema de reacción del CCP.



Figura 68. Bomba utilizada en el sistema de reacción del CCP.



Figura 69. Planta de tratamiento de la Planta Solar del II-UNAM para obtener agua desionizada.



Figura 70. Contenedor donde se guardan los residuos de los experimentos.



Figura 71. Destilador solar utilizado para concentrar los residuos de los experimentos.

Fuentes.

1. Allemane, H.; Bourbigot, M. "Oxidation of selected pesticides by the Ozone/Hydrogen Peroxide System". 11th World Ozone Congress. San Francisco (1993).
2. Almanza, Rafael. "Ingeniería de la energía solar III". Serie investigación y desarrollo SID/657, Instituto de Ingeniería UNAM. México, 2009.
3. Almanza, Rafael. "Ingeniería de la energía solar IV". Serie investigación y desarrollo SID/665, Instituto de Ingeniería UNAM. México, 2010.
4. Andrezzi, R.; Caprio, V. "Advanced Oxidation Processes (AOP) for water purification and recovery". Catalyst Today. 53, 51-59 (1999).
5. Bahnemann, D. W. "Photocatalytic Detoxification: Novel Catalyst, Mechanism and Solar Applications". Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, D. Ollis and H. Al-Ekabi (Eds.). Elsevier Science Publishers, 301-319, Amsterdam (1993).
6. Barceló, D. "Emerging pollutants in water analysis". Trends in Analytical Chemistry Vol. 22.N° 10 (2003).
7. Barceló, D.; López de Alba, M.J. "Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes". Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales. Panel Científico-Técnico de Seguimiento de la Política de Aguas. (2008).
8. Benítez, F. Javier; Acero, Juan L.; Real, Francisco J. "Comparison of different chemical oxidation treatments for the removal of selected pharmaceuticals in water matrices." Chemical Engineering Journal. 168, 1149–1156 (2011).
9. Benotti, Mark J.; Stanford, Benjamin D. "Evaluation of a photocatalytic reactor membrane pilot system for the removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds from water." Water Research. 43, 1513–1522 (2009).
10. Blanco Gálvez, Julián. "Solar Detoxification". UNESCO, 2003.
11. Blanco, J.; Malato, S.; Bahnemann. "Proceedings of 7th Inter. Symp. On Solar Thermal Conc. Tech., IVTAN Ed. Moscow, Russia, (1994).
12. Boreen, A. L.; Arnold, W. A.; McNeill, K.; "Photodegradation of pharmaceuticals in the aquatic environment: A review". Aquatic Sciences, 65, 320 (2003).
13. Davies, NM; Anderson, KE "Clinical pharmacokinetics of naproxen". PubMed.
14. Day, R. A. "Química Analítica Cuantitativa". Edit. Prentice Hall Hispanoamericana. México, 1989.
15. Degussa. "Aerosil Aluminun Oxide C and TiO₂ for Catalyst". Technical Bulletin Pigments. (1991).
16. Duffie, John A. "Solar energy thermal processes". John Wiley & Sons, Inc. E. U. A., 1974.
17. EPA. "Origins and Fate of PPCPs in the Environment." U. S. EPA. 2006
18. Fent, K., Weston, A., Caminada, D. "Ecotoxicology of human pharmaceuticals". Aquatic Toxicology. 76, 122–159 (2006).
19. Guillard, C.; Herrman, J. M.; Malato, S. "Comparison of various Titania samples of industrial origin in the Solar Photocatalytic Detoxification of water containing 4-Chlorophenol". Catalysis Today. 54, 217-218 (1999).
20. Halmann, Martin M. "Photodegradation of water pollutants". CRC Press. E. U. A., 1996.
21. Hernando, M.; Mezcuca, M.; Fernández-Alba, A.R.; Barceló, D. "Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments". Talanta. 69, 334-342 (2006).

22. Herrmann, J. M. "Water Treatment by Heterogeneous Photocatalysis". *Environmental Catalysis*. 1, 171-194 (1999).
23. Herrmann, J. M.; Malato, S. "Solar Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol using the synergistic effect between Titania and Activated Carbon in Aqueous Suspension". *Catalysis Today*. 54, 255-265 (1999).
24. Herrman, Jean-Marie. "The electronic factor and related redox processes in oxidation catalysis". *Catalysis Today*. 112, 73-77 (2006).
25. Herrmann, J. M. "Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions". *Applied Catalysis B: Environmental*. 99, 461-468 (2010).
26. Hoigne, J.; Bader, H. "The Role of Hydroxyl Radical Reactions in Ozonation Processes in Aqueous Solutions". *Water Research*, 10, 377-386 (1976).
27. Isidori, Marina; Lavorgna, Margherita; Nardelli, Angela. "Ecotoxicity of naproxen and its phototransformation products". *Science of the Total Environment*. 348, 93-101 (2005).
28. Jones, O. A.; Voulvoulis, N.; Lester, J. N. "Human pharmaceuticals in the aquatic environment a review". *Environmental Technology*. 22, 1383-1394 (2001).
29. Legrini, O.; Oliveros, E. "Photochemical Processes for Water Treatment". *Chem. Rev.* 93, 671-698 (1993).
30. Lemaire, J.; Campbell, I.; Hulpke, H. Guth, A. "An assessment of test methods for photodegradation of chemicals in the environment". *Chemosphere*. 11, 119-164 (1982).
31. Lewis, N.; Topudurti, K.; Foster, R. "A field evaluation of the UV/oxidation technology to treat contaminated groundwater". *Hazard. Mater. Control*. 3, 42-55 (1990).
32. Malato Rodríguez, Sixto; Blanco Gálvez, J. "Engineering of solar photocatalytic collectors". *Solar Energy*. 77, 513-524 (2004).
33. Malato Rodríguez, Sixto. "Descontaminación de aguas de lavado de envases de plaguicidas mediante fotocatalisis solar". Editorial CIEMAT. España, 2007.
34. Maldonado Rubio, Manuel Ignacio. Tesis Doctoral. Descontaminación de aguas de lavado de envases de plaguicidas mediante fotocatalisis solar. C. I. E. M. A. T., Plataforma Solar de Almería, España, 2000.
35. Masschelein, Willy J. "Ultraviolet light in water and wastewater sanitation". Lewis Publishers. E. U. A., 2002.
36. Méndez-Arriaga, Fabiola; Esplugas, Santiago; Giménez, Jaime. "Photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs with TiO₂ and simulated solar irradiation". *Water Research*. 42, 585-594 (2008).
37. Méndez-Arriaga, Fabiola. "Advanced Oxidation Processes (Photocatalysis, Photo-Fenton and Sonolysis) for removal of pharmaceutical pollutants in water". Tesis Doctoral. Barcelona, 2009.
38. Méndez-Arriaga, F.; Torres-Palma, R.A.; Esplugas, S. "Mineralization enhancement of a recalcitrant pharmaceutical pollutant in water by advanced oxidation hybrid processes". *Water Research*. 43, 3984-3991 (2009).
39. Méndez-Arriaga, F; Núñez, I.; Muñiz, P; Toledo, A.; Almanza, R. "Proceedings of 7th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications". Porto, Portugal, P79. (2012).
40. Metcalf & Eddy. "Ingeniería de aguas residuales: tratamiento, vertido y reutilización". McGraw-Hill Interamericana. México, 1996.

41. Molinari, R.; Pirillo, F.; Loddo, V. "Heterogeneous photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water by using polycrystalline TiO₂ and a nanofiltration membrane reactor." *Catalysis Today*. 118, 205–213 (2006).
42. Munter, R. "Ozonation and AOP for Treatment of the Waste-water from Oil Shale and Pulp and Paper Industries". *Proc. 11th Ozone World Congress*. E. U. (1993).
43. Ollis, D. "Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy". Kluwer Academic Publishers (1991).
44. Ornelas, Ramiro; Nardone, Michael; Machado, Antonio. "Pharmaceutical and Personal Care Products: NSAIDs." *Green Chemistry in Higher Education Symposium*. UC Berkeley. (2010).
45. Pérez Estrada, Leónidas Armando. Degradación fotoquímica de contaminantes emergentes mediante procesos solares. Evaluación analítica. Universidad de Almería. Tesis Doctoral. 2008.
46. Portal de datos climáticos de Energy Plus del departamento de energía de E. U. A. <http://apps1.eere.energy.gov/buildings/energyplus/weatherdata_about.cfm>
47. Portal de Easthorse.net <www.easthorse.net>
48. Portal de Google Maps (@2013 Google) <maps.google.com.mx/>
49. Portal de US Pharmacopeial Convention. <www.usp.org>
50. Portal de Water Online <<http://www.wateronline.com>>
51. Portal de Wikimedia <<http://commons.wikimedia.org/wiki>>
52. Portal de la Asociación Nacional de Energía Solar <<http://www.anes.org/anes/>>
53. Portal de la Plataforma Solar de Almería <www.psa.es>
54. Portal del Instituto de Ingeniería de la UNAM. "El IUNAM en Prensa: En verano, aumenta radiación UV hasta 42 watts por metro cuadrado". <<http://www.iingen.unam.mx>>
55. Portal del software Autodesk® Ecotect® Analysis 2011 <<http://usa.autodesk.com/ecotect-analysis/>>
56. Prado, J; Esplugas, S.; "Degradation of 2,4-D by Ozone and Light". *Ozone: Sci. Eng.* 16, 235 (1994).
57. Prieto-Rodriguez, L.; Miralles-Cuevas, S.; Li Puma, G.; Malato, S. "Treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plants (WWTP) effluents by solar photocatalysis using low TiO₂ concentrations." *Journal of Hazardous Materials*. 211 131–137 (2012).
58. Quiñones Juárez, Lourdes Angélica. "Modelo preliminar de la radiación UV en el D. F." Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Ingeniería. Tesis de maestría. México, 2012.
59. Richards, Ryan. "Surface and nanomolecular catalysis". CRC Press. E. U. A., 2006.
60. Romero, Manuel; Blanco, Julián; Malato, Sixto. "Solar photocatalytic degradation of water and air pollutants: challenges and perspectives". *Solar Energy*. 66, 169-182 (1999).
61. Ruppert, G.; Bauer, R. J. "The Photo-Fenton reaction – an effective photochemical wastewater treatment". *Photochem. Photobiol. A. Chem.* 73, 75-78 (1993).
62. Serpone, N. "Heterogeneous Photocatalyzed Oxidation of phenol, cresols, and fluorophenols in TiO₂ aqueous suspension". *Adv. Chem. Ser.* 238, 281-314 (1993).
63. Siemens, J.; Huschek, G.; Siebe, C. "Concentrations and mobility of human pharmaceuticals in the world's largest wastewater irrigation system, Mexico City–Mezquital Valley". *Water Research*. 42, 2124–2134 (2008).

64. Sundstrom, D. W. "Destruction of pollutants and microorganisms in water by UV light and hydrogen peroxide". *Water Poll. Res. J. Canada*. 27, 57-58 (1992).
65. Toledo Antonio, J. A.; Cortes-Jácome, M. A.; Orozco-Cerros, S. L. "Assessing optimal photoactivity on titania nanotubes using different annealing temperatures". *Applied Catalysis B: Environmental*. 100, 47–54 (2010).
66. Ziylan, Asu; Ince, Nilsun H. "The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: Treatability by conventional and non-conventional processes." *Journal of Hazardous Materials*. 187, 24–36 (2011).