

Eliminación de contaminantes orgánicos emergentes mediante fotocátalisis heterogénea con TiO₂, empleando luz solar

Proyecto TC-1307.1

Jefe de proyecto: Silvia Gelover Santiago

Participantes: Agustín Montes Brito

COORDINACIÓN DE TRATAMIENTO Y CALIDAD DEL AGUA

SUBCOORDINACIÓN DE POTABILIZACIÓN

ÍNDICE

Contenido

1 INTRODUCCIÓN	1
2 ANTECEDENTES	3
2.1 Compuestos emergentes.....	4
2.2 Determinación analítica de compuestos emergentes	6
2.3 Alternativas de tratamiento.....	7
2.4 Fotocatálisis solar	8
2.4.1 Fundamento.	8
2.4.2 Modificación del TiO ₂	11
3 METODOLOGÍA.....	17
3.1 Reactivos.....	17
3.2 Síntesis del sistema sol-gel.....	17
3.3 Películas de TiO ₂ puro	18
3.4 Películas de TiO ₂ impurificadas con plata.....	19
3.5 Pruebas fotocatalíticas.....	20
3.6 Cuantificación del compuesto modelo.....	21
3.7 Estimación de costos para el escalamiento del proceso.....	23
4 RESULTADOS	25
4.1 Características de catalizadores	25
4.2 Curva de calibración de carbamazepina.....	26
4.3 Resultados de la degradación con TiO ₂ puro y TiO ₂ .Ag.....	26
5 ANÁLISIS DE LAS POSIBILIDADES DE ESCALAMIENTO.....	27
6 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	31
BIBLIOGRAFÍA:.....	32
ANEXO 1	36
ESTUDIO TÉCNICO-ECONÓMICO PARA PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DE TiO ₂	36
Tecnología a utilizar	36
1.1. Especificaciones y características técnicas del producto	36
1.2. Ruta sintética.....	37

1.3.	Descripción del proceso	38
1.4.	Cuantificación de insumos de producción	39
1.5.	Material e instrumentos para la producción*	40
1.6.	Descripción del sitio para la producción	41
1.7.	Análisis para la caracterización de los fotocatalizadores.....	41
1.8.	Cuantificación y opciones de disposición de desechos, residuos y contaminantes.	42
1.9	Estimación de costos	42
2.	Referencias	43

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1 Esquema de los procesos fundamentales en fotocátalisis heterogénea	9
Fig. 2 Adición de etanol, primer paso en la síntesis del sistema sol-gel de dióxido de titanio.....	18
Fig. 3 Esquema del sistema fotocatalítico empleado durante las pruebas de degradación de la carbamazepina.....	21
Fig. 4 Fotografía de los tubos fotorreactores, se aprecian en el interior los anillos de vidrio, soporte del catalizador. Arriba detalle del arreglo de los anillos.....	22
Fig. 5 Diagrama de flujo para obtener la curva de calibración para carbamazepina...	23
Fig. 6 Difractogramas obtenidos para películas delgadas obtenidas sobre sustratos planos. Fase predominante: Anatasa.....	26.
Fig. 7 Curvas de calibración para Carbamazepina.....	27
Fig. 8 Porcentaje de remoción de Carbamazepina.....	28
Fig. 9 Diagrama de las distintas tecnologías disponibles para el tratamiento de agua en función de la carga orgánica y del volumen a tratar.....	29



Eliminación de contaminantes orgánicos emergentes mediante fotocátalisis heterogénea con TiO₂ empleando luz solar.

1 INTRODUCCIÓN

La fotocátalisis heterogénea es un proceso avanzado de oxidación basado, como todos sus similares, en el uso del poder oxidante del radical hidroxilo. En este caso los radicales hidroxilo son generados, principalmente, a través de la fotoactivación del dióxido de titanio por luz ultravioleta.

El dióxido de titanio es un semiconductor, con una energía de brecha de aproximadamente 2.4 eV. Esta energía es alcanzable por fotones de luz UV. La luz visible no es capaz de proporcionar esta energía, por lo que se requiere del uso de lámparas de luz ultravioleta o bien de energía solar. El uso de esta última ha probado su utilidad en diversos estudios y de hecho constituye un atractivo para esta tecnología. Sin embargo, el hecho de que la luz solar que incide a nivel de la superficie terrestre contenga sólo una pequeña fracción de luz UV, del orden de 5%, lo hace una limitante.

De manera resumida se puede afirmar que las principales limitaciones para el uso generalizado del dióxido de titanio en el tratamiento de agua son:

- 1.- La baja porción de luz UV en el espectro solar de la luz que llega a la superficie de la Tierra.
- 2.- La dificultad operativa del uso del fotocatalizador comercial más eficiente, una mezcla de las formas cristalinas rutilo y anatasa, conocida como Degussa P-25, de la compañía Evonik, ya que es un polvo, que no es fácil de separar del líquido.

3.- La alta tendencia de los electrones foto-excitados de regresar a su estado basal conocida como recombinación.

4.- Los altos costos que aún tiene esta opción tecnológica para su aplicación cotidiana.

En la literatura es posible encontrar múltiples trabajos dedicados a abordar la problemática planteada en los puntos anteriores. Por ejemplo, se ha trabajado en la inmovilización del catalizador a fin de que su separación no sea un problema, y para tratar de minimizar la recombinación, se han ensayado diversas estrategias, la principal: el impurificamiento también llamado dopado, con diversos elementos y la sensibilización con colorantes.

En este trabajo se planteó preparar un fotocatalizador basado en TiO_2 , evaluar su capacidad fotocatalítica empleando un contaminante orgánico emergente modelo y realizar el cálculo de los costos de preparación del fotocatalizador considerando: reactivos, costos energéticos asociados, costo de inversión inicial asociado a los equipos básicos para la preparación de catalizador, así como estimar los costos de aplicación del tratamiento para una unidad fotocatalítica que pueda acoplarse para tratar el agua de rechazo de un módulo piloto de ósmosis inversa de 1 lps. También se realizó un análisis de las posibilidades de aplicación de este tipo de tratamiento a los efluentes de rechazo para unidades de membrana de tamaño medio.

2 ANTECEDENTES

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante, visible o UV, por un sólido denominado fotocatalizador, que normalmente es un semiconductor de banda ancha. En la región interfacial entre sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos. La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas: por excitación directa del semiconductor, de manera que éste es el que absorbe los fotones usados en el proceso y por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor, en un proceso denominado sensibilización (Sun et al., 2009).

Los fotocatalizadores más investigados, hasta el momento, son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha y, particularmente, el TiO_2 , el cual presenta una elevada estabilidad química, que lo hace apto para trabajar en un amplio rango de pH, al mismo tiempo que es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano (UV-A). Los semiconductores más usuales presentan bandas de valencia con potencial oxidante (+1 a +3,5 V) y bandas de conducción moderadamente reductoras (+0.5 a -1.5 V). Así pues, en presencia de especies redox adsorbidas en la partícula de semiconductor y bajo iluminación, ocurren simultáneamente reacciones de oxidación y de reducción en la superficie del semiconductor.

La baja eficiencia, especialmente con luz visible, es una de las limitaciones más severas de la fotocatalisis heterogénea. Para aumentar la eficiencia del proceso fotocatalítico, se han intentado diversas estrategias como: Modificación del semiconductor, ya sea para extender su respuesta a radiaciones de mayor longitud de onda o bien para incrementar la eficiencia en la separación electrón-hueco y minimizar su recombinación.

La separación efectiva de las cargas fotogeneradas puede conseguirse, por ejemplo, por medio de la deposición de metales en la superficie del semiconductor (Pradeep, 2009; Tada et al., 2009). La presencia de depósitos metálicos sobre la superficie del semiconductor altera las propiedades eléctricas de éste, puesto que se crean nuevas interfaces de tipo metal-semiconductor.

El uso de fotocatalizadores soportados, con aplicación de potenciales eléctricos: permite separar las reacciones anódicas y catódicas, y reducir drásticamente la recombinación electrón–hueco (Jiang et al., 2007). A pesar de sus limitaciones, los procesos fotocatalíticos basados en dióxido de titanio, han alcanzado un elevado grado de madurez tecnológica. Si bien el rendimiento cuántico (número de eventos producidos por fotón absorbido) suele ser bajo en términos de conversión química, los rendimientos obtenidos, en términos de conversión en función del tiempo, aprovechando luz solar o iluminación con lámparas, son adecuadamente elevados en muchos casos.

En este proyecto se planteó realizar una estimación de los costos del tratamiento fotocatalítico empleando como catalizador una forma inmovilizada de TiO_2 , ya que estas formas ofrecen las mayores ventajas desde el punto de vista operacional.

De manera general, no existe un acuerdo sobre el tipo de sistema para evaluar las propiedades fotocatalíticas de los catalizadores, por ello y dado el interés que recientemente ha surgido por el grupo de contaminantes denominado emergentes, se seleccionó un compuesto de este grupo para realizar la comparación entre una forma inmovilizada de TiO_2 puro y otra, también inmovilizada, pero impurificada con plata.

2.1 Compuestos emergentes

La contaminación ambiental es un problema que ha venido acentuándose durante las últimas décadas como consecuencia del acelerado desarrollo y creciente variedad de las actividades humanas.

En el ámbito de la contaminación del agua, la presencia de contaminantes englobados en parámetros como DBO y DQO ha sido abordada a través de los llamados métodos convencionales de tratamiento, basados en el empleo de procesos biológicos ya sea aerobios o anaerobios. Cuando los contaminantes no son biodegradables, se han tenido que aplicar otro tipo de procesos, entre ellos destacan los procesos avanzados de oxidación, que han mostrado ser eficientes para remover muy diversos contaminantes.

Estos procesos avanzados incluyen diversas variantes, cuya característica en común es la presencia del radical hidroxilo como agente oxidante. Procesos tan diversos como Fenton, ozono-peróxido y fotocátalisis heterogénea se engloban en esta tecnología.

Recientemente la comunidad científica ha mostrado interés por un grupo de contaminantes, presentes en muy bajas concentraciones. Este grupo de compuestos incluye compuestos farmacéuticos (antidepresivos, antipiréticos, antiinflamatorios, antiepilépticos, reguladores lipídicos y de glucosa, hipo e hipertensores, anticoagulantes, antihistamínicos así como hormonas; incluyendo no sólo los ingredientes activos sino además sus metabolitos), retardantes de fuego, plastificantes, plaguicidas clorados, productos de cuidado personal, como fragancias y bloqueadores solares, que son vertidos de manera cotidiana al ambiente, y que; sin ser persistentes, han adquirido ubicuidad ambiental a concentraciones bajas, difícilmente detectables por métodos convencionales.

Su presencia en fuentes de abastecimiento constituye una preocupación que ha motivado la generación de algunos, aunque escasos, reglamentos en el ámbito internacional. Por ejemplo, en los Estados Unidos de Norteamérica se ha determinado, para el caso de fármacos de uso humano, que se debe presentar un informe de evaluación ambiental para el caso en que la concentración esperada del ingrediente activo en el sistema acuático sea igual o mayor a 1 µg/L (FDA,

1998). Por su parte la Unión Europea ha establecido directivas para uso de fármacos de uso humano, en donde se requiere que la solicitud de autorización de fármacos vaya acompañada de la evaluación de riesgo ambiental (UE 2044 Directivas 27/EC).

2.2 Determinación analítica de compuestos emergentes

La detección y cuantificación de los denominados compuestos emergentes surgió gracias al avance en la tecnología instrumental a mediados de los 90's. Los procedimientos generalmente utilizados en la detección de estos compuestos son los métodos instrumentales que acoplan un sistema de separación de alta eficiencia, como cromatografía de gases o de líquidos, con uno de detección ultrasensible y altamente preciso como lo es la espectrometría de masas. Además, las formas de ionizar, a la entrada del espectrómetro, permiten una discriminación adicional que, aunada a la fragmentación específica de cada compuesto, hacen de esta metodología un sistema de detección muy confiable, lo que soporta el análisis de compuestos orgánicos a nivel de traza.

Para este estudio se seleccionó a la carbamazepina como compuesto modelo, representativo del tipo de contaminantes emergentes. Es un fármaco anticonvulsivo y estabilizador del estado de ánimo utilizado, principalmente, para controlar las crisis epilépticas y el trastorno bipolar. La carbamazepina es un buen compuesto modelo para estudiar el comportamiento del grupo de contaminantes denominados emergentes: es frecuentemente encontrada en cuerpos de agua, encontrando que su concentración sufre pocas variaciones frente a condiciones ante las cuales otros compuestos desaparecen o disminuyen notablemente su concentración.

Adicionalmente, con este compuesto se tiene la ventaja de contar con un método para su detección inmunológica, comercialmente disponible. Como ya se indicó en otra parte de este mismo informe, los métodos de detección convencionales resultan costosos, requieren un proceso de preparación y análisis de muestra

sumamente cuidadoso. Al utilizar el método de ELISA, la detección se puede realizar en una muestra, no concentrada, de manera directa con aceptable exactitud.

2.3 Alternativas de tratamiento

La presencia de estos compuestos en el ambiente se ha convertido en una preocupación a nivel mundial, especialmente porque ha sido demostrado que muchos de estos compuestos tienen efectos sobre el sistema endocrino de diversas especies, incluyendo al hombre, por lo que son conocidos como EDCs, por sus siglas en inglés. Esto ha originado que diversos grupos de investigación en el mundo realicen esfuerzos encaminados a encontrar alternativas de tratamiento, para su eliminación.

Entre estas alternativas destacan: todos los procesos de oxidación avanzada y los procesos de membrana e intercambio iónico. Los dos últimos no serán revisados en este trabajo. De los primeros, se revisará sólo una de las varias modalidades de la oxidación avanzada: la fotocatalisis solar, ya que es una tecnología que no genera lodos de desecho y emplea una fuente de energía limpia.

La carbamazepina es uno de los compuestos detectados frecuentemente en las aguas residuales y superficiales, siendo difícil su eliminación en las plantas de tratamiento de aguas residuales, lo que hace posible su permanencia en el ciclo del agua, pudiendo provocar su acumulación en los peces, alteraciones en el comportamiento y fisiología de los insectos, así como inhibición del crecimiento en plantas acuáticas y algas. Su eliminación puede lograrse eficazmente mediante diversos mecanismos, como son:

- Biodegradación. Como ejemplo, está documentado el uso de hongos ligninolíticos como *Trametes versicolor*, *Phanerochaete chrysosporium*, *Irpex lacteus* y *Ganoderma lucidum* que degradan moléculas complejas gracias a un conjunto de enzimas oxidativas no específicas.

- Procesos avanzados de oxidación, donde se logra la oxidación mediante rayos ultravioleta, peróxido de hidrógeno o bien por tratamiento fotocatalítico con óxido de titanio (IV) o bien por ozonación.

2.4 Fotocatálisis solar

La fotocatálisis solar constituye una tecnología, que puede catalogarse de elegante, para el tratamiento de aire y agua contaminados. Particularmente para el tratamiento de agua, la fotocatálisis ha sido utilizada en la eliminación de compuestos refractarios y/o tóxicos, como fenoles y plaguicidas. Numerosos trabajos en la literatura especializada (Hoffmann et al., 1995; Serpone, 1986; Umar et al., 2013), resumen resultados de trabajos que muestran la efectividad de esta técnica en la remoción de diversos contaminantes y en donde es frecuente alcanzar su mineralización.

2.4.1 Fundamento.

La fotocatálisis solar está fundamentada en la absorción de luz por compuestos semiconductores como el dióxido de titanio, que causan cambios energéticos a nivel molecular, mismos que promueven la generación del radical hidroxilo, la especie altamente reactiva y oxidante que caracteriza a todos los procesos de oxidación avanzada. La generación de esta y otras especies relevantes en el proceso de oxidación, se ilustra en la Fig. 1

Aunque con menor aplicación, el sistema presenta simultáneamente una capacidad como agente reductor. En este caso, esta propiedad fue aprovechada para realizar la reducción fotocatalizada y depósito de iones de plata presentes en una disolución que se puso en contacto con dióxido de titanio previamente inmovilizado.

Se han probado varios semiconductores para el proceso de fotocatálisis, sin embargo, el dióxido de titanio es el compuesto que mejor desempeño ha demostrado. La forma más común de este semiconductor empleada en fotocatálisis es el polvo comercial de la marca Degussa, conocida como P-25; una

mezcla de las formas cristalinas anatasa y rutilo en proporción 70:30 , con tamaño de partícula típicamente de 21 nm (TEM) y área superficial de 35 a 65 m²/g (BET).

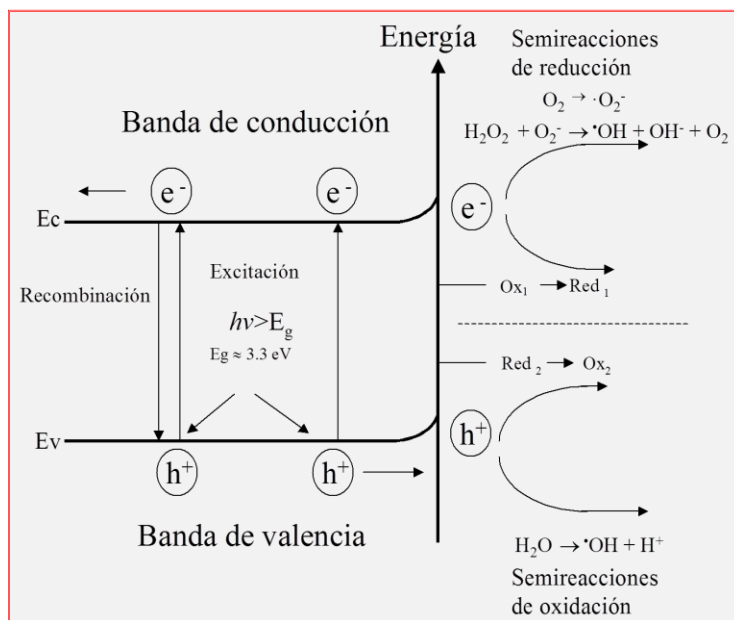


Fig. 1 Esquema de los procesos fundamentales en fotocatalisis heterogenea

La mayoría de los trabajos en que se ha informado el uso de dióxido de titanio Degussa, éste ha sido utilizado en su forma natural, es decir en forma de polvo, formando una suspensión de aspecto lechoso. El uso de estas suspensiones presenta algunas desventajas, entre las más importantes están: la opacidad que presenta al paso de la luz, lo que limita, el diámetro de los tubos que se empleen como fotorreactores, y la necesidad de realizar una separación del catalizador al finalizar el proceso. Esta separación no es sencilla, pues se requiere del uso de una centrífuga o de un filtro que, por el tamaño de partícula, representa un costo energético alto y es difícil de operar.

Una limitante adicional la constituye el requerimiento energético para excitar al catalizador y la rápida recombinación que sufre. El dióxido de titanio es un semiconductor de banda ancha, por lo que requiere de la incidencia de luz

ultravioleta para realizar las promociones electrónicas que desencadenan el proceso mostrado en la Fig. 1.

Las principales reacciones que ocurren en el sistema son:

Foto-excitación: $\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+$ (generación del par electrón-hueco)

Atrapamiento de portadores de Carga (electrones): $e^-_{\text{CB}} \rightarrow e^-_{\text{TR}}$

Atrapamiento de portadores de Carga (huecos): $h^+_{\text{VB}} \rightarrow h^+_{\text{TR}}$

Recombinación electrón-hueco: $e^-_{\text{TR}} + h^+_{\text{VB}} (h^+_{\text{TR}}) \rightarrow e^-_{\text{CB}} + \text{calor}$

Captura de especies fotoexcitadas: $(\text{O}_2)_{\text{ads}} + e^- \rightarrow \text{O}_2^{\bullet -}$

Oxidación of hidroxilos: $\text{OH}^- + h^+ \rightarrow \bullet\text{OH}$

Fotodegradación de orgánicos (acción de radicales hidroxilo):

$\text{R-H} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{R}\bullet + \text{H}_2\text{O}$

Fotodegradación de orgánicos (acción de foto-huecos):

$\text{R} + h^+ \rightarrow \text{R}^+ \rightarrow \text{Productos de degradación intermedios y finales.}$

Protonación de superóxidos: $\text{O}_2^{\bullet -} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{HOO}\bullet$

Captura of e^- fotogenerados : $\text{HOO}\bullet + e^- \rightarrow \text{HO}_2^-$

Formación de H_2O_2 : $\text{HOO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$

Donde

e^-_{TR} y h^+_{TR} representan al electrón atrapado en la superficie de la banda de valencia y al hueco atrapado en la superficie de la banda de conducción, respectivamente.

2.4.2 Modificación del TiO_2

Al utilizar energía solar, sólo entre 3 y 5% de la energía incidente sobre la superficie terrestre se puede aprovechar, pues sólo esta fracción tiene dicha energía. Además de esto los electrones promovidos tienden a regresar rápidamente a su estado inicial, lo cual se conoce como recombinación, con lo que se pierde la oportunidad de generar las especies oxidantes. Esto se considera una limitante para su aplicación generalizada.

Evitar la recombinación del par electrón hueco constituye un área de investigación importante en fotocatalisis heterogénea y también para otras aplicaciones de semiconductores. La disminución de la recombinación se ha conseguido de diversas maneras: mediante iluminación periódica controlada- dando tiempo a que ocurran procesos limitantes de la velocidad antes de introducir más fotones en el sistema-, a través de la degradación de compuestos orgánicos asistida electroquímicamente (Jiang et al., 2007) en la cual se extraen los electrones fotogenerados del TiO_2 mediante la aplicación de una diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo, aumentando de esta manera el tiempo de vida de los huecos o dopando el TiO_2 con metales como Ag, Au, Cu, Fe, Pt, Sn, Zn, o Fe, o nitrógeno dado que según sus características y concentración, pueden actuar como mediadores de la transferencia de carga interfacial o como centros de recombinación de las cargas fotogeneradas (Choi et al., 1994; Sunada et al., 2003; Zaleska, 2008). Otra aproximación consiste en el uso de materiales mixtos (compositos), como $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$ o TiO_2/ZnO , que permiten una separación eficiente de las cargas fotogeneradas, mediante la acumulación de los electrones en uno de los materiales, y de los huecos en el otro.

De manera alterna, parte de la investigación actual se encamina a modificar el catalizador de tal manera que absorba la radiación visible. Una posibilidad es la fotosensibilización con especies inorgánicas, como el cloruro de platino IV (Tada et al., 2009), o el Nitrógeno, el cual ocupa sitios intersticiales y disminuye el salto de banda del TiO_2 . También es posible modificar la superficie del TiO_2 por

adsorción de moléculas orgánicas capaces de absorber luz de la región visible del espectro, a este proceso se denomina sensibilización.

Con el fin de evitar la separación del catalizador, se ha probado con relativo éxito, la inmovilización del catalizador sobre una superficie inerte. En los primeros trabajos, el mismo catalizador Degussa P-25 era depositado sobre superficies de vidrio, la adhesión era precaria por lo que la funcionalidad de este tipo de sistemas no resultó exitosa.

Hasta el momento, el catalizador Degussa P-25 es utilizado como una referencia estándar para comparar fotoactividad bajo diferentes condiciones de tratamiento. El catalizador consiste en finas partículas que al estar en suspensión ofrecen una importante cantidad de sitios activos. La fijación del catalizador sobre un sustrato reduce la cantidad de sitios activos e incrementa las limitaciones para la transferencia de masa. Otro fenómeno asociado con la inmovilización es un incremento en la dificultad para la penetración de fotones que podrían no alcanzar los sitios superficiales para la activación fotónica. La principal desventaja del uso de suspensiones del catalizador es la necesidad de un proceso posterior al tratamiento para separar el catalizador. Los métodos de separación más comúnmente usados son: procesos híbridos con sedimentación convencional, filtración de flujo cruzado, o filtración con diversas membranas.

Otra estrategia es la inmovilización. Para ello, se han utilizado arcillas mesoporosas como montmorillonita, zeolita o kaolinita. Sin embargo, no se recomienda el uso de las arcillas naturales directamente para inmovilizar el TiO_2 debido a la posible presencia de impurezas que tienden a alterar la fotoactividad.

Alternativamente se han estudiado soportes del tipo fibras de vidrio y carbón, en forma de nanotubos, nanofibras o nanobarras. En general para estos sistemas, no existen problemas de transferencia de masa, sin embargo el recubrimiento de cristales del catalizador puede desgastarse conduciendo a una pérdida de fotoactividad.

Numerosas técnicas han sido desarrolladas posteriormente para lograr el depósito de películas uniforme y firmemente adheridas a diversas superficies. Entre ellas están: el rocío pirolítico (Martínez et al., 2003), el bombardeo iónico por magnetron de Radio Frecuencia en inglés *RF magnetron sputtering*, el depósito por centrifugación (*spin coating*), el depósito sol-gel por inmersión o *dip coating*, el depósito electroforético, y el depósito en capa atómica (Atomic Layer Deposition), entre otros.

Varias de estas técnicas requieren de equipos sofisticados: cámaras de vacío, aceleradores electromagnéticos y otros que implican altos costos y personal altamente capacitado para la preparación de estos materiales.

El sistema dip coating ofrece un alternativa relativamente simple y económica para preparar películas por inmersión. Para ello, se prepara un sol con un precursor orgánico de titanio, generalmente un alcóxido, que es hidrolizado para generar una mezcla susceptible de ser depositada en una superficie conveniente, tal como un vidrio de borosilicato tipo Pyrex® con bajo contenido de hierro, que resulta ventajoso al ser un material transparente a buena parte de la radiación solar. Para el depósito se utiliza un sistema que pueda retirar el sustrato a depositar a una rapidez constante y controlada. La velocidad con que se retira el sustrato del sol determina el espesor de la película formada. El espesor es una función de la raíz cuadrada de la velocidad de extracción de la película por lo que se utilizó una velocidad baja de extracción de los sustratos, $10 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$.

Un espesor mayor se logra por inmersiones sucesivas, teniendo en cuenta que después de cada inmersión, se tiene que realizar un tratamiento térmico con el fin de fijar la película a la superficie del vidrio o, en su caso a la capa de TiO_2 previamente formada.

Una desventaja de trabajar con TiO_2 inmovilizado, es que se encuentran restringidas, hasta cierto punto, las cantidades del catalizador que se pueden manejar en un sistema determinado. Sin embargo lo práctico que resulta el

manejo del material inmovilizado debe ser valorado en su justa dimensión, pues de esta manera el sistema no genera lodos o residuos que después requieran algún tratamiento y el sistema fotocatalítico puede en principio trabajar de manera continua o al menos semicontinua.

Respecto al tema de la recombinación, se han ideado estrategias para minimizarla. El hecho fundamental radica en “atrapar” a los electrones una vez que han sido promovidos por la radiación. Generalmente se utiliza la presencia de un elemento a nivel de traza, por lo que el procedimiento se denomina impurificamiento o en inglés *doping*, conocido como dopado o dopaje. El impurificamiento se realiza tradicionalmente con elementos metálicos- típicamente metales nobles (He et al., 2002) como platino, aunque en la última década se volvió popular el impurificamiento con otro tipo de elementos, entre ellos plata (Arabatzis et al., 2003), oro (Bannat et al., 2009) y principalmente con nitrógeno, en alguna de sus formas químicas. El uso de sensibilizadores que hacen las veces de escalera facilitando la promoción electrónica, es otra estrategia que ha resultado exitosa. Como se ve, las opciones son diversas, por lo que cuando se decide aplicar este tipo de catalizador para solucionar un problema de contaminación específico, es posible seleccionar un sistema catalítico, prepararlo y evaluarlo.

Para este proyecto se seleccionó el impurificamiento con plata por varias razones. La plata es un metal noble de precio razonable, ya que no es tan caro como el oro, o el platino, capaz de mineralizar compuestos orgánicos (Tran et al., 2006). Ha sido utilizado en varios trabajos previos, como se encuentra en la literatura, y por sí mismo presenta propiedades desinfectantes que representan una ventaja cuando se aplica al tratamiento de agua (Liu et al., 2008; Liu et al., 2010; Zhou et al., 2010; Li et al., 2011).

Ivanova et al. (2013) informaron la preparación de películas de TiO_2 y de $\text{TiO}_2\text{.Ag}$ mediante el proceso de spin-coating y su caracterización óptica. De acuerdo con sus resultados, ellos lograron preparar películas que incorporaron Ag metálica, pues no hubo evidencia de la formación de su óxido. Las principales variables para lograrlo fueron la temperatura de sinterizado y la atmósfera en que se realizó.

Meng Nan Chong et al., en su revisión del 2010, presentan una reseña de lo que consideran los principales retos técnicos que impiden actualmente la aplicación de los sistemas fotocatalíticos basados en suspensiones de TiO_2 , así como algunas posibles soluciones ingenieriles para resolverlos.

Xiong et al., 2011; Liu (2010) y Li (2011) han informado sobre la preparación de polvos de TiO_2 impurificados con plata con el auxilio de algún reductor. El primero uso luz UV para reducir la plata, el segundo empleó urea en tanto que el último utilizó borohidruro de sodio.

Aunque no existe una regla general, ya que cada aplicación potencial de la fotocatalisis debe desarrollarse individualmente, las siguientes directrices generales acotan en un sentido amplio las condiciones en las que puede esperarse que un determinado caso real pueda ser abordado mediante técnicas de fotocatalisis con posibilidades de éxito:

- Concentración máxima orgánica de varios cientos de mg L^{-1} . Los procesos de fotodegradación son razonablemente eficientes cuando la concentración de los contaminantes es baja o media, hasta unos pocos de cientos de ppm de orgánicos. Si bien el límite varía con la naturaleza de los contaminantes, la fotocatalisis no es normalmente una opción conveniente si las concentraciones superan el valor de 1 gL^{-1} (a menos que se recurra a una etapa previa de dilución).
- Contaminantes no biodegradables. Los tratamientos biológicos son en general más económicos, pero si los contaminantes no son biodegradables,

los procesos fotocatalíticos se pueden constituir en una alternativa de mucho valor.

- Contaminantes peligrosos presentes en mezclas de orgánicos complejos. Una de las principales ventajas de la fotocatalisis, su escasa o nula selectividad, permite que se puedan tratar también a los contaminantes no biodegradables que puedan estar presentes en una mezcla compleja con otros compuestos orgánicos. Si bien el proceso puede usarse para tratar aguas que contienen un único contaminante, sus ventajas comparativas aumentan cuando es necesario tratar este tipo de mezclas complejas.
- Contaminantes cuyo tratamiento convencional es difícil. La fotocatalisis, como cualquier otra técnica novedosa de tratamiento, es especialmente útil en aquellos casos en los que los métodos convencionales son complejos y/o costosos.

3 METODOLOGÍA

3.1 Reactivos

Las sustancias químicas empleadas en la síntesis fueron grado reactivo. En el caso del etanol, se utilizó etanol absoluto y no se destiló previamente a su uso. Como precursor del dióxido de titanio se utilizó isopropóxido de titanio de la marca Aldrich, $(\text{Ti}(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{O}_2)_4$ de 97% de pureza.

3.2 Síntesis del sistema sol-gel

Para preparar la mezcla sol-gel, se tomó como base lo informado por Yoko *et al.*, (1987). Para ello 0.1 mol de isopropóxido de titanio fue mezclado con 0.4 mol de etanol (paso 1). Posteriormente, el isopropóxido de titanio fue hidrolizado por medio de la adición lenta en frío (4°C) de una mezcla de 0.1 mol de agua desionizada y 0.008 mol de ácido clorhídrico (diluidos en 0.4 mol de etanol) utilizado como catalizador de la hidrólisis (Fig. 2).



Fig. 2 Adición de etanol, primer paso en la síntesis del sistema sol-gel de dióxido de titanio.

La mezcla final se mantuvo con agitación magnética por lo menos 8 horas a temperatura ambiente, antes de emplearla para el depósito.

3.3 Películas de TiO₂ puro

Sustratos de vidrio de geometría plana y cilíndrica fueron sumergidos en la mezcla sol-gel. Un sistema de extracción a velocidad controlada fue utilizado para retirar los sustratos a velocidad constante de la mezcla. El control de la velocidad es fundamental ya que determina el espesor y uniformidad de la película depositada.

Los sustratos planos se utilizaron como controles para determinar características de las películas como espesor y fase cristalina formada.

Estructura cristalina y tamaño de grano. La determinación de la estructura cristalina y tamaño de grano de las películas de TiO₂, se realizó en el Instituto de Energías Renovables de la UNAM. Se empleó un equipo de Difracción de Rayos-X (XRD) DMAX/2000 marca Rigaku. Para identificar la fase cristalina predominante se tomó como referencia la base de datos del JCPDS 21-1272 (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). El patrón de difracción de la muestra se comparó con el patrón de difracción del estándar. El tamaño de grano (D) se determinó utilizando la ecuación de Scherrer: $D = 0.9 \lambda / \beta \cos\theta$ (Cullity, 1978), donde λ es la longitud de onda de los rayos X, β el ancho del pico a la mitad de la altura (en radianes) y θ el ángulo de difracción. El tamaño de grano se estimó por el método de integración del software Jade 5.0, de Materials Data Inc. (MDI).

Los sustratos cilíndricos fueron colocados dentro del reactor fotocatalítico para realizar la reacción de oxidación fotocatalizada de carbamazepina.

3.4 Películas de TiO₂ impurificadas con plata

Para preparar las películas impurificadas, se realizaron varios intentos tratando de lograr un sistema sol-gel homogéneo. Se ensayó la preparación del sol-gel con la adición de nitrato de plata. Tal como se preveía se presentaron problema debido a la baja solubilidad de la sal en el sistema orgánico.

Se cambió la sal de plata a acetato de plata. Al ser de naturaleza organometálica, se esperaba que se pudiera obtener un sistema homogéneo. El resultado fue mejor, sin embargo parte de la sal se precipitó, rindiendo una mezcla heterogénea no apta para la generación de películas homogéneas.

Además del cambio de anión en la sal, se ensayó el momento de la adición, así como la adición de un agente reductor pues, en los intentos anteriores, se precipitó la plata; como lo reveló el tono oscuro del sólido depositado en el fondo del matraz.

Durante las pruebas realizadas no se consiguió obtener un sistema sol-gel mixto de TiO₂ con plata, lo suficientemente estable, para la preparación de las películas sensibilizadas. Por ello, se decidió utilizar un lote de películas de TiO₂ puro, previamente inmovilizadas sobre cilindritos de vidrio PYREX®, como sustrato y realizar sobre ellas un depósito fotocatalizado de plata (Guin et al., 2007; Masanori, 2009). Se utilizó una disolución acuosa de nitrato de plata, en la que se sumergieron totalmente los sustratos con TiO₂. La concentración de plata se calculó para alcanzar un impurificamiento equivalente al 1% considerando la cantidad total presente de TiO₂ sobre los cilindritos. Los sustratos embebidos en la disolución de plata y colocados dentro de un tubo cerrado, se expusieron a la radiación solar por dos horas, el tubo se giró cada diez minutos durante el tiempo de exposición, con el fin de obtener un depósito homogéneo de la plata sobre el TiO₂.

3.5 Pruebas fotocatalíticas

Para las pruebas se empleó un circuito hidráulico que permite el tratamiento de lotes de 20 L de agua. Es un sistema autónomo, Fig. 3, provisto de una celda solar que provee la energía necesaria para bombear el fluido desde el depósito que contiene el agua a tratar hacia los tubos fotorreactores. Los tubos son de vidrio Pyrex®, que permite pasar un parte importante de la luz UV solar, además de la luz visible hacia su interior. Dentro de los tubos se colocó una varilla de vidrio sobre la cual se sujetaron los cilindritos de vidrio recubiertos con el catalizador, esto fue necesario ya que el agua arrastraba fácilmente los cilindritos provocando su acumulación hacia los extremos de los tubos. En el sistema se tienen cuatro tubos, pero sólo dos de ellos fueron ocupados por el catalizador, debido a que se contaba con una cantidad limitada de catalizador.

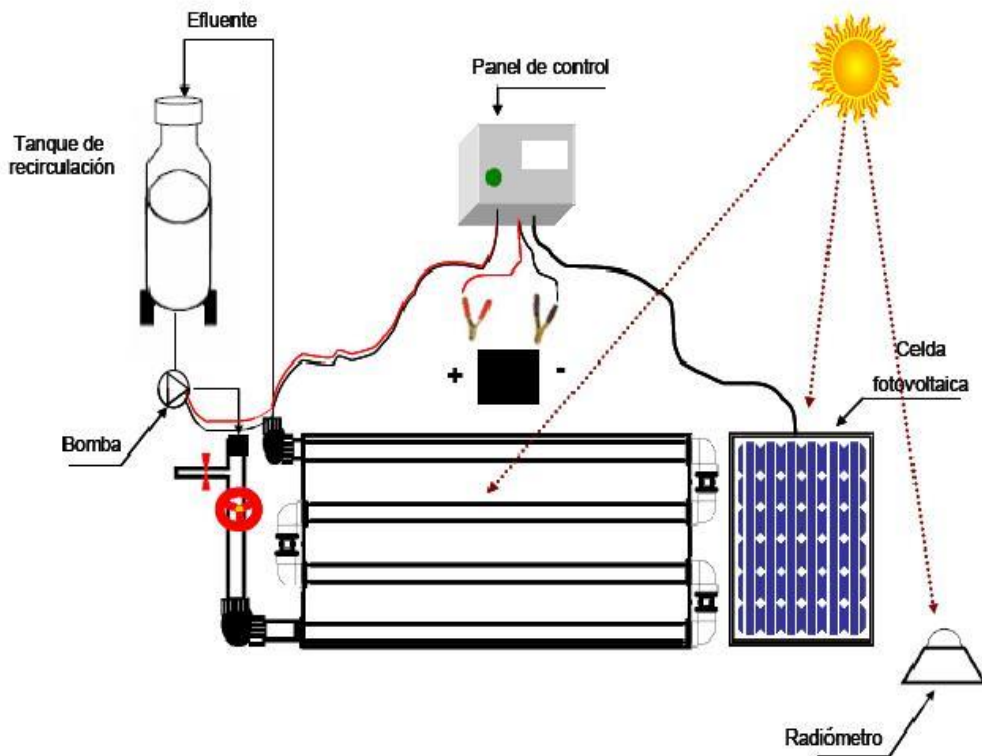


Fig. 3 Esquema del sistema fotocatalítico empleado durante las pruebas de degradación de la carbamazepina.

Los tubos se encuentran colocados en el centro de una involuta construida con aluminio. La superficie metálica refleja los rayos del sol incidentes. La apertura de la involuta permite tener una concentración solar de uno cuando se coloca inclinada en dirección norte-sur tantos grados como sea la latitud del sitio en que se trabaja. En este caso la inclinación fue de 19° (ver Fig. 4)

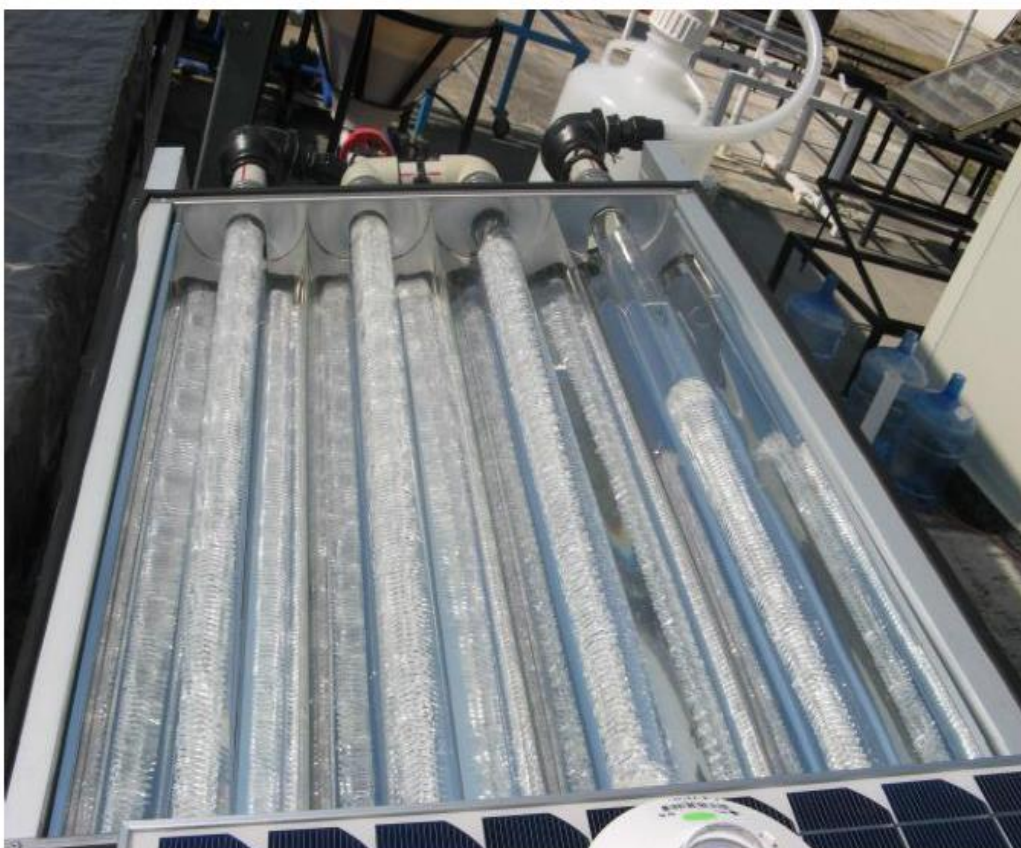


Fig. 4 Fotografía de los tubos fotorreactores, se aprecian en el interior los anillos de vidrio, soporte del catalizador. Arriba detalle del arreglo de los anillos.

3.6 Cuantificación del compuesto modelo

Para determinar las variaciones en la concentración de carbamazepina durante los experimentos fotocatalíticos, se empleó un kit comercial marca Abraxis, que

emplea la técnica de ELISA para cuantificar con alta sensibilidad y especificidad este fármaco. La metodología que se siguió para la obtención de las curvas de calibración se ilustra en el diagrama de flujo de la Fig. 5.

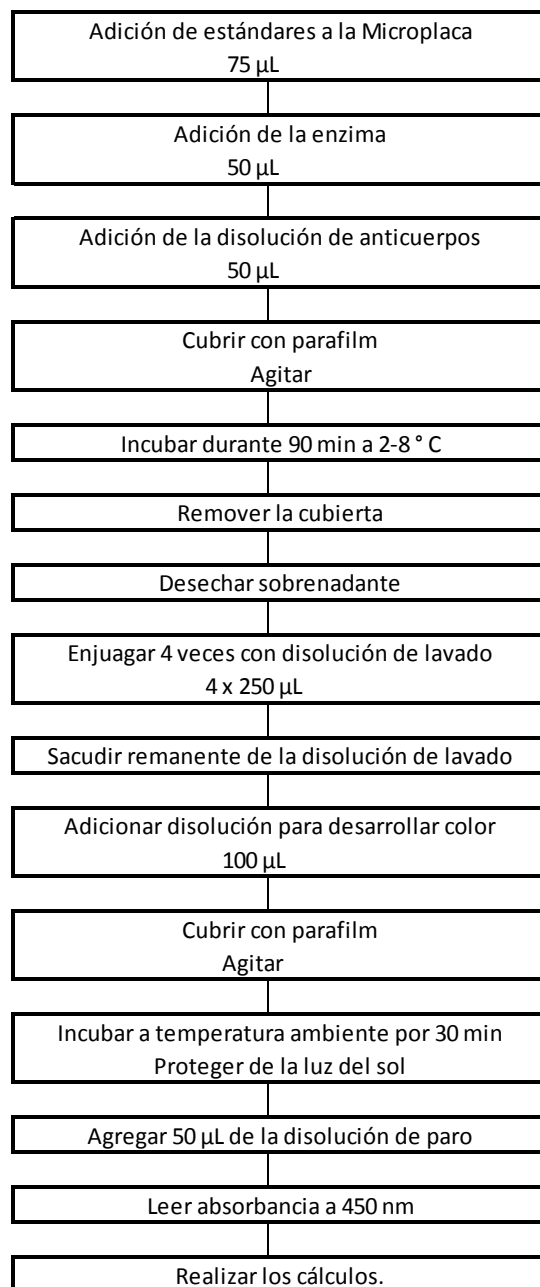


Fig. 5 Diagrama de flujo para obtener la curva de calibración para carbamazepina

El procedimiento para la cuantificación de las muestras fue similar sólo que ahora en lugar de los estándares, se colocaron las muestras en los pocillos de la placa.

Las lecturas se realizaron en un lector de placas para ELISA de la marca Biotek.

3.7 Estimación de costos para el escalamiento del proceso

Uno de los objetivos del proyecto fue realizar una estimación del costo de preparación de dióxido de titanio inmovilizado sobre vidrio, en particular sobre pequeños cilindros de vidrio, ya que es una geometría que se ha utilizado en trabajos previos, así como realizar una estimación de los costos de tratamiento de efluentes de rechazo de sistemas de membrana, ya sea nanofiltración u ósmosis inversa.

Para estimar los costos de preparación del catalizador, se cotizaron los diversos reactivos, materiales, equipos básicos y análisis especiales involucrados en la preparación de la películas de TiO_2 . En el anexo 1, se encuentra detallado el desglose que se realizó.

Se debe subrayar que el procedimiento de depósito es artesanal, por lo que existen varios puntos sobre los que no existe control.

1. Se requiere de una instalación apropiada para el manejo de reactivos en atmósfera inerte, libre de oxígeno y de humedad que dañan, principalmente al isopropóxido, pero también modifican la proporción de agua en el alcohol etílico.
2. En el paso de inmersión, no existe control sobre la evaporación de los componentes de la mezcla que se deposita, por lo que es muy alta la probabilidad de que la composición vaya cambiando y eventualmente ya no sirva para realizar el depósito. Es decir no se cuenta con un mecanismo estandarizado para realizar la inmersión y retiro de los sustratos. Sería muy

útil contar con una pequeña cámara cerrada, en donde se lograra una atmósfera de composición en equilibrio con la mezcla depositante.

Actualmente, las condiciones de depósito implican que el sistema sol-gel se tenga que preparar frecuentemente, ya que después de unos días el sistema ya no forma películas, lo que incrementa los costos.

3. Los sustratos de vidrio empleados para formar las películas son cortados uno a uno, haciendo de este suministro una limitante en cuanto a su disponibilidad y costo. Además, hasta donde se pudo investigar el precio puede ser muy variable, hasta diez veces más caro, dependiendo del proveedor.
4. Si se alcanzara una demanda suficientemente alta, se podría tener un sistema de producción en continuo que abarataría tanto el depósito de la película como el sinterizado, ya que es necesario, una vez formada la película, calentarla a 500° C para lograr la formación de anatasa, la fase cristalina de mayor fotoactividad.
5. Considerando todo lo anterior, sólo se ha podido realizar una estimación, hasta cierto punto incierta, sobre el costo que podría tener el tratamiento fotocatalítico de efluentes de rechazo de membranas
6. En la literatura se han encontrado algunos datos, y como se analizará más adelante, se encuentran distribuidos en un amplio margen, lo que deja aún dudas sobre la competitividad de esta metodología respecto a otras opciones de tratamiento.

4 RESULTADOS.

4.1 Características de catalizadores

Ambos catalizadores: TiO_2 puro y $\text{TiO}_2\cdot\text{Ag}$, están constituidos principalmente por la fase cristalina anatasa, de acuerdo al análisis por Rayos X realizado a las muestras (Fig. 6)

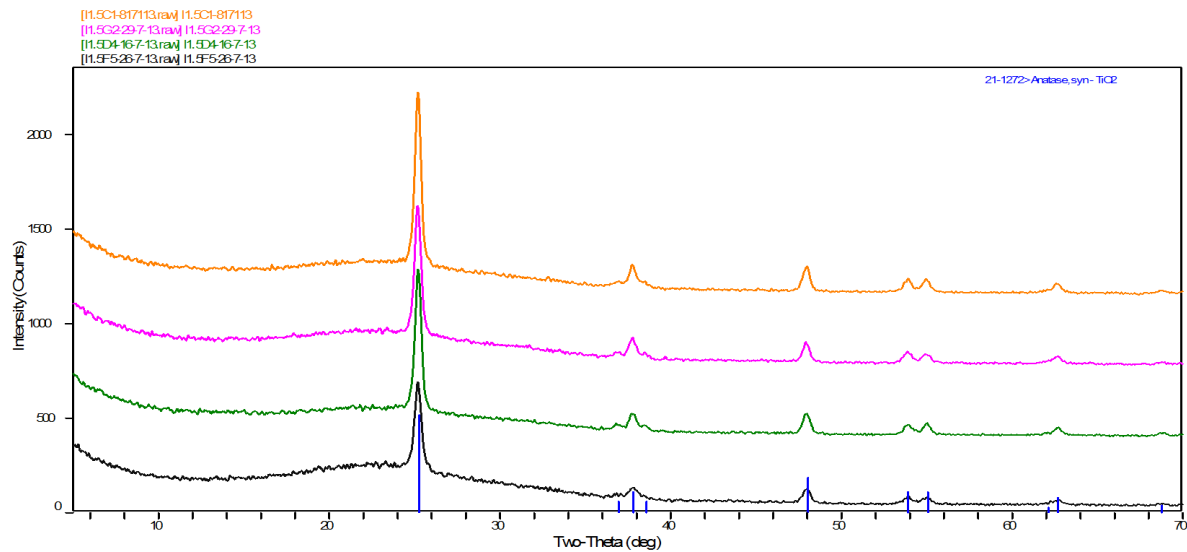


Fig. 6 Difractogramas obtenidos para películas delgadas obtenidas sobre sustratos planos. Fase predominante: Anatasa.

Se calculó un tamaño de cristalito de 13 a 16 nm y el espesor de las películas se estimó en 600 nm, para tres inmersiones. Estos datos permitieron junto con la densidad de la fase anatasa (Bokhimi et al., 1995) estimar la cantidad de TiO_2 dentro del reactor fotocatalítico que fue de 0.15 g.

4.2 Curva de calibración de carbamazepina.

La Fig. 7 muestra tres curvas de calibración obtenidas en diferentes días, lo que muestra la repetibilidad de esta determinación analítica y brinda confianza para realizar las determinaciones.

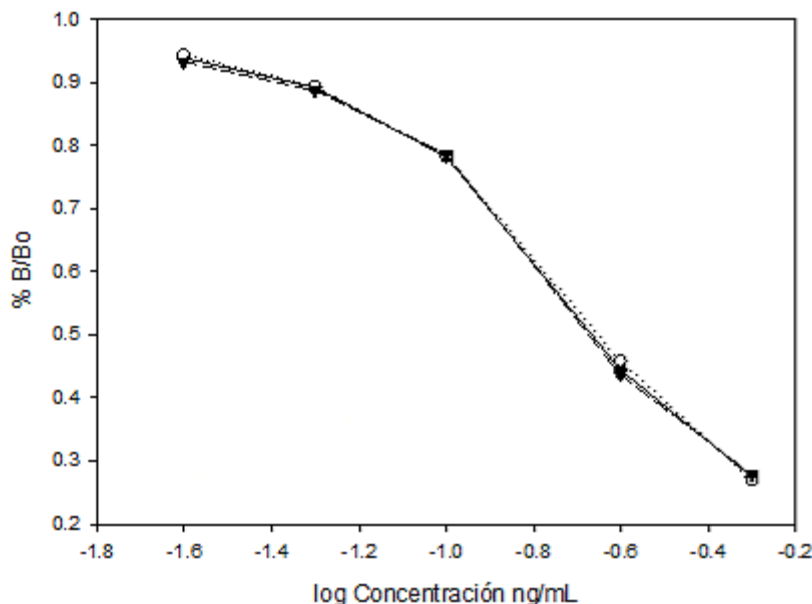


Fig. 7 Curvas de calibración para Carbamazepina.

4.3 Resultados de la degradación con TiO_2 puro y TiO_2Ag

En la Fig. 8 se aprecian los resultados obtenidos para la remoción de carbamazepina utilizando dos formas del catalizador dióxido de titanio, uno de ellos fue el TiO_2 puro y el otro TiO_2 impurificado al 1% con plata.

Las condiciones de prueba fueron equivalentes durante la evaluación de ambos catalizadores, de tal manera que, de haber diferencias, estas pudieran ser atribuidas exclusivamente a la presencia de plata en la forma impurificada.

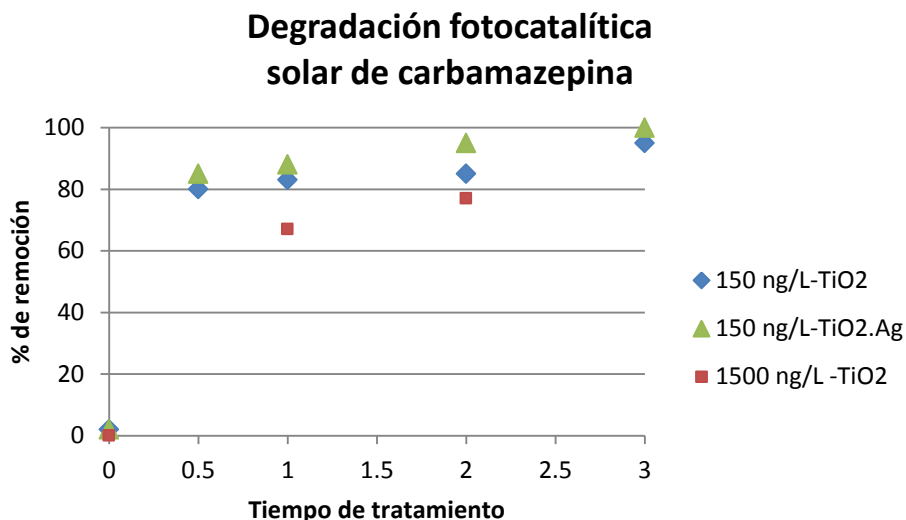


Fig. 8 Porcentaje de remoción de Carbamazepina

Se puede apreciar que hay una muy pequeña diferencia entre la remoción alcanzada con el sistema TiO₂ puro y el catalizador impurificado con plata. Estos resultados se obtuvieron cuando se trató una disolución de carbamazepina de 150 ng/L. Para cuando se trató una concentración de 1500 ng/L el porcentaje de remoción fue un poco menor. Debido a problemas que no se lograron superar, al parecer la impurificación con Plata fue muy lábil y el metal se “lavó” durante las pruebas, no fue posible determinar el efecto de la presencia de la plata para la concentración de 1500 ng/L de carbamazepina.

De los resultados obtenidos para la concentración de 150 ng/L del fármaco, se puede concluir que la impurificación no representa una ventaja significativa y que, al menos para las condiciones exploradas, el impurificamiento no resulta conveniente. Es más el costo del proceso que la ventaja que se logra.

5 ANÁLISIS DE LAS POSIBILIDADES DE ESCALAMIENTO

Para el caso en que se deseara aplicar un tratamiento con membranas para retirar compuestos emergentes presentes en agua subterránea, se tendría que

considerar lo siguiente: si las membranas fuesen de ósmosis inversa, el volumen de rechazo típico es de aproximadamente 30% del agua tratada. Es decir, en un sistema a nivel piloto, en que se tratara un caudal de 1 lps, durante 24 h al día, se tendrían una producción diaria de 86.4 m³/día. O lo que es lo mismo, al tener un sistema que trate 1 lps, se requeriría en paralelo un sistema para tratar 0.3 lps o 1080 L/h. Considerando que el tiempo de residencia para la disminución a menos de un 20 % de la concentración del fármaco modelo puede ser de 1 h, bajo condiciones promedio de irradiación solar, esto implicaría contar con un sistema capaz de tratar cerca de 1.1 m³ por hora. Dicho efluente posee las características de calidad y cantidad que lo hacen, en principio, susceptible al tratamiento fotocatalítico, de acuerdo con la gráfica (Fig. 9) presentada por Blanco et al., 2002, que se muestra a continuación.

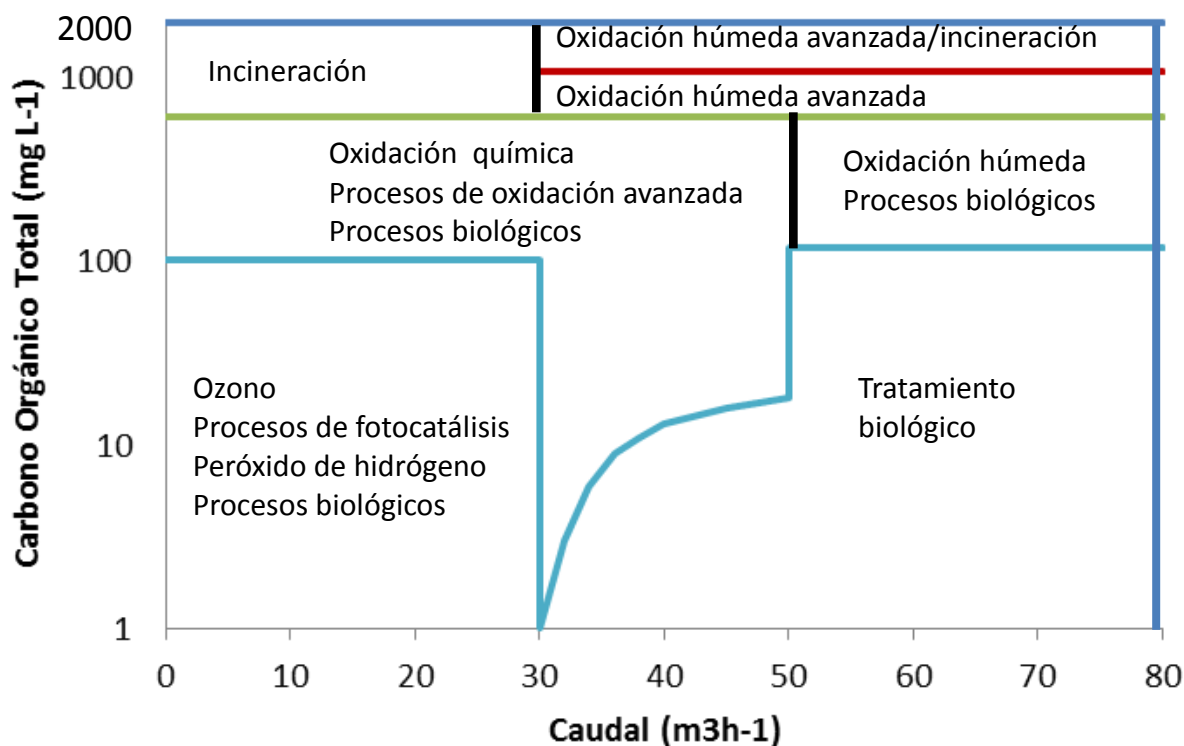


Fig. 9 Diagrama de las distintas tecnologías disponibles para el tratamiento de agua en función de la carga orgánica y del volumen a tratar.

De esa misma gráfica se desprende que es factible tratar un caudal, efluente de un sistema de tratamiento por membranas de hasta $30 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$, lo que lleva a que la unidad de ósmosis debería ser a lo más del orden de $100 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ poco menos de 30 lps (27 lps). Este tamaño de planta es modesto, pero es suficiente para abastecer a un pequeño poblado de hasta 17000 habitantes, si se considera un requerimiento diario de 150 litros por persona.

Un análisis más detallado muestra que, tomando como referencia la planta fotocatalítica de Albaida (una de las primeras plantas fotocatalíticas a nivel industrial instalada en el mundo), sería necesario realizar una preconcentración de los rechazos.

El volumen de agua tratada anualmente en Albaida, es del orden de 1900 m^3 (Blanco, 2005). Para una planta de ósmosis inversa con capacidad de 33 lps, para la cual se esperaría un caudal de rechazo de unos 10 lps, el volumen a tratar en un año ascendería a más de $300\,000 \text{ m}^3$ ¡más de cien veces la capacidad instalada en Albaida! El tamaño de planta estimado no es técnica ni económicamente conveniente.

Se realizó una búsqueda bibliográfica para determinar la existencia de antecedentes directos, es decir casos en los que se hubiese aplicado tratamiento fotocatalítico a rechazos de sistemas de membranas. Lo que se encontró fue que: los tratamientos para rechazos están orientados al manejo de las altas concentraciones de sales que se originan durante el tratamiento con membranas, no se encontró ningún documento en el que se informe la aplicación de la fotocatalisis a los rechazos de sistemas de membranas.

De acuerdo con todo lo anterior, se concluye que, por el momento, no existen las condiciones para aplicar el tratamiento fotocatalítico a efluentes de desecho, o rechazo, provenientes del tratamiento por membranas.

Del análisis realizado en cuanto a los volúmenes a tratar, queda claro que las concentraciones de compuestos orgánicos son muy pequeñas y la cantidad de

agua muy importante, lo que dificulta la aplicación de la metodología. Un cálculo preliminar indica que se requeriría un área de colección solar gigantesca, por lo que alternativamente, se tendría que idear algún medio para realizar una pre-concentración de la muestra, de suerte que las concentraciones de contaminantes orgánicos sean de algunas decenas de miligramo. Esto no se ve sencillo sobretodo porque al concentrar la fracción orgánica, simultáneamente se concentra la inorgánica, es decir las sales que han sido retiradas del agua por el sistema de membranas, siendo las concentraciones de éstas, varios órdenes de magnitud mayores por lo que representan un problema más severo que el de los compuestos orgánicos.

Era necesario realizar este ejercicio y describirlo en un documento, ya que como idea parecía bastante atractivo, sin embargo, presenta una dificultad no trivial. Las conclusiones y perspectivas de este trabajo son acordes con los planteamientos de Chong et al., 2010, quienes plantean una serie de necesidades a ser cubiertas antes de que el tratamiento fotocatalítico del agua sea una realidad cotidiana.

6 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La tecnología de tratamiento de contaminantes orgánicos por fotocátalisis heterogénea es una opción que aún requiere madurar desde varios puntos de vista.

Las conclusiones obtenidas en este trabajo coinciden con las emitidas por autores de revisiones recientes, que señalan que podría ser una alternativa viable para comercialización en un futuro cercano.

Entre los aspectos a resolver resaltan:

Determinar si el proceso será utilizado solo, o si será un pretratamiento, acoplado posiblemente a procesos biológicos.

De quedar como un solo tratamiento existen limitaciones en cuanto a los tiempos de residencia y las áreas de colección requeridas.

Con lo que respecta a los retos tecnológicos aún existentes, se tienen: el desarrollo de catalizadores, el diseño de reactores y la optimización de procesos.

Los catalizadores deberán ser capaces de aprovechar una mayor porción de la radiación solar. Deberán estar inmovilizados para presentar ventajas operativas y que no se requiera separación de fases líquido-sólido. Deberán poder trabajar en un intervalo mayor de pH y no requerir la continua adición de oxidantes. Deberán ser capaces de ofrecer cinéticas de mineralización y desinfección mejoradas. Y se deberá contar con diseños más eficientes de colectores solares para aprovechar al máximo la energía solar y reducir los costos eléctricos.

BIBLIOGRAFÍA:

Arabatzis, I.M., Stergiopoulos, T., Bernard, M.C., Labou, D., Neophytides, S.G., Falaras, P., 2003. Silver-modified titanium dioxide thin films for efficient photodegradation of methyl orange. *Appl. Catal. B.* 42, 187- 201.

Blanco G. J (2005). El reactor solar fotocatalítico: estado del arte. *Solar Safe Water*

Blanco G. J., Malato R. S., Estrada G.C.A., Bandala E.R., Gelover S., y Leal T. 2001. Cap. 3 Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: Estado del arte. En "Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea" Libro publicado por CYTED, Ed. Miguel Blesa.

Bannat, I., Wessels, K., Oekermann, T., Rathousky, J., Bahnemann, D., Wark, M., 2009. Improving the photocatalytic performance of mesoporous titania films by modification with gold nanostructures. *Chem. Mater.* 21, 1645-1653.

Bokhimi A.M, Novaro O., López T., Sánchez E. y Gómez R.(1995). Effect of hydrolysis catalyst on the Ti deficiency and crystallite size of sol-gel-TiO₂ crystalline phases. *J. Mater. Res.* 10 (11), 2788-2796

Choi W, Termin A, and Hoffmann M.R., 1994. The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics. *J. Phys. Chem.* 98, 13669-13679

Chong M.N., Jin B., Chow Ch. W. K., Saint Ch., 2010. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research* 44, 2997-3027.

FDA 1998. Guidance for Industry-Environmental Assesment of Human Drugs and Biologics applications, Revision 1. FDA Center for Drug Evaluation and Research, Rockville, USA.

Guin, D., Manorama, S.V., Latha, J.N.L., Singh, S., 2007. Photoreduction of silver on bare and colloidal TiO₂ nanoparticles/nanotubes: synthesis, characterization, and tested for antibacterial outcome. *J. Phys. Chem. C* 111, 13393-13397.

He, J.H., Ichinose, I., Kunitake, T., Nakao, A., 2002. In situ synthesis of noble metal nanoparticles in ultrathin TiO₂-gel films by a combination of ion-exchange and reduction processes. *Langmuir* 18, 10005-10010.

Hoffmann M. R., Martin S.T., Choi W., and Bahneman D.W., 1995. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* 95, 69-96

Ivanova T. (2013). Optical and structural characterization of TiO₂ films doped with silver nanoparticles obtained by sol-gel method. *Optical Materials*, 36(2): 207-213

Jiang D, Zhang S, Zhao H., 2007. Photocatalytic degradation characteristics of different organic compounds at TiO₂ nanoporous film electrodes with mixed anatase/ rutile phases. *Environ Sci Technol.* 2007 Jan 1;41(1):303-8.

Li M., Noriega-Trevino M.E., Nino-Martinez N., Marambio-Jones C., Wang J., Damoiseaux R., Ruiz F. and Eric M.V.H, 2011. Synergistic Bactericidal Activity of Ag-TiO₂ Nanoparticles in Both Light and Dark Conditions. *Environ. Sci. Technol.* 45(20), 8989-8995.

Liu R, Wu H. S., Yeh R, Lee C. Y., and Hung Y, 2010. Synthesis and Bactericidal Ability of TiO₂ and Ag-TiO₂ Prepared by Coprecipitation Method. *International Journal of Photoenergy.* Volume 2012, Article ID 640487, 7 pages

Liu, Y., Wang, X.L., Yang, F., Yang, X.R., 2008. Excellent antimicrobial properties of mesoporous anatase TiO₂ and Ag/ TiO₂ composite films. *Micropor. Mesopor. Mater.* 114, 431-439.

Mahmut Bayramoglu, 2004. Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater. *Separation and Purification Technology*, 37(2): 117-125

Martínez A.I., Acosta D. López A., 2003 .Efecto del contenido de Sn sobre las propiedades físicas de películas delgadas de TiO₂. *Superficies y Vacío* 16(1), 5-9, marzo de 2003.

Masanori Sakamoto, 2009. Light as a construction tool of metal nanoparticles: Synthesis and mechanism. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 10(1): 33-56

Nick Serpone, 1986. Photocatalysis over TiO₂ supported on a glass substrate. *Solar Energy Materials*, 14(2): 121-127

Pradeep T., 2009. Noble metal nanoparticles for water purification: A critical review *Thin Solid Films*, 517(24): 6441-6478

Sun, Q., Xu, Y.M., 2009. Sensitization of TiO₂ with aluminum phthalocyanine: factors influencing the efficiency for chlorophenol degradation in water under visible light. *J. Phys. Chem. C* 113, 12387-12394.

Sunada, K., Watanabe, T., Hashimoto, K., 2003a. Bactericidal activity of copper-deposited TiO₂ thin film under weak UV light illumination. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4785-4789.

Tada, H., Kiyonaga, T., Naya, S., 2009. Rational design and applications of highly efficient reaction systems photocatalyzed by noble metal nanoparticle-loaded titanium (IV) dioxide. *Chem. Soc. Rev.* 38, 1849-1858.

Tran, H., Scott, J., Chiang, K., Amal, R., 2006. Clarifying the role of silver deposits on titania for the photocatalytic mineralization of organic compounds. *J. Photochem. Photobiol. A* 183, 41-52.

UE DIRECTIVA 2004/27/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 31 de marzo de 2004 que modifica la Directiva 2001/83/CE por la que se establece un código comunitario sobre medicamentos de uso humano.

Umar M. and Aziz H. A. 2013. Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment. Chapter 8 Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Water. <http://dx.doi.org/10.5772/53699>

Xiong, Z., Ma, J., Ng, J.W., Waite, T.D. and Zhao, X.S., 2011. Silver-modified mesoporous TiO₂ photocatalyst for water Purification. *Water Research*, 45, pp. 2095-2103

Yoko T., Kamilla K, Sakka S., 1987. *Yogyo-Kyokai-Shi* 95 (2) 150-155

Zaleska A. 2008. Doped-TiO₂: A Review. *Recent Patents on Engineering* 2, 157-164.

Zhou, W., Liu, H., Wang, J., Liu, D., Du, G. and Cui, J., 2010. Ag₂O/TiO₂ Nanobelts Heterostructure with Enhanced Ultraviolet and Visible Photocatalytic Activity. *ACS. Appl. Mater. Interface* 2(8), 2385-2392.

ANEXO 1

ESTUDIO TÉCNICO-ECONÓMICO PARA PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DE TiO₂.

Tecnología a utilizar

Síntesis de películas de fotocatalizadores en forma de película soportadas sobre sustratos de vidrio, utilizando el procedimiento sol-gel. Uno de los fotocatalizadores es dióxido de titanio puro formado por la reacción de hidrólisis del isopropóxido de titanio. Una segunda forma del catalizador es el mismo tipo de películas impurificadas con plata.

1.1. Especificaciones y características técnicas del producto

Películas de TiO₂ puro de aproximadamente 600 nm de espesor, depositadas sobre vidrio mediante inmersión en un sol de TiO₂, obtenido por hidrólisis de isopropóxido de titanio y tratamiento térmico al aire a 500°C. Los resultados de la caracterización se resumen a continuación:

- a) Las películas de TiO₂, de 600 nm de espesor, muestran valores de fotocorriente máxima de 6×10^{-8} A y foto-sensibilidad de 3.32×10^2 .
- b) Las películas están formadas por la fase cristalina anatasa, la más fotoactiva de las formas de TiO₂.
- c) Desempeño similar a la forma comercial Degusa P-25, usado en suspensión.

1.2. Ruta sintética

En la Figura A.1 se indica el procedimiento de preparación de las películas del catalizador puro, soportadas sobre sustratos de vidrio.

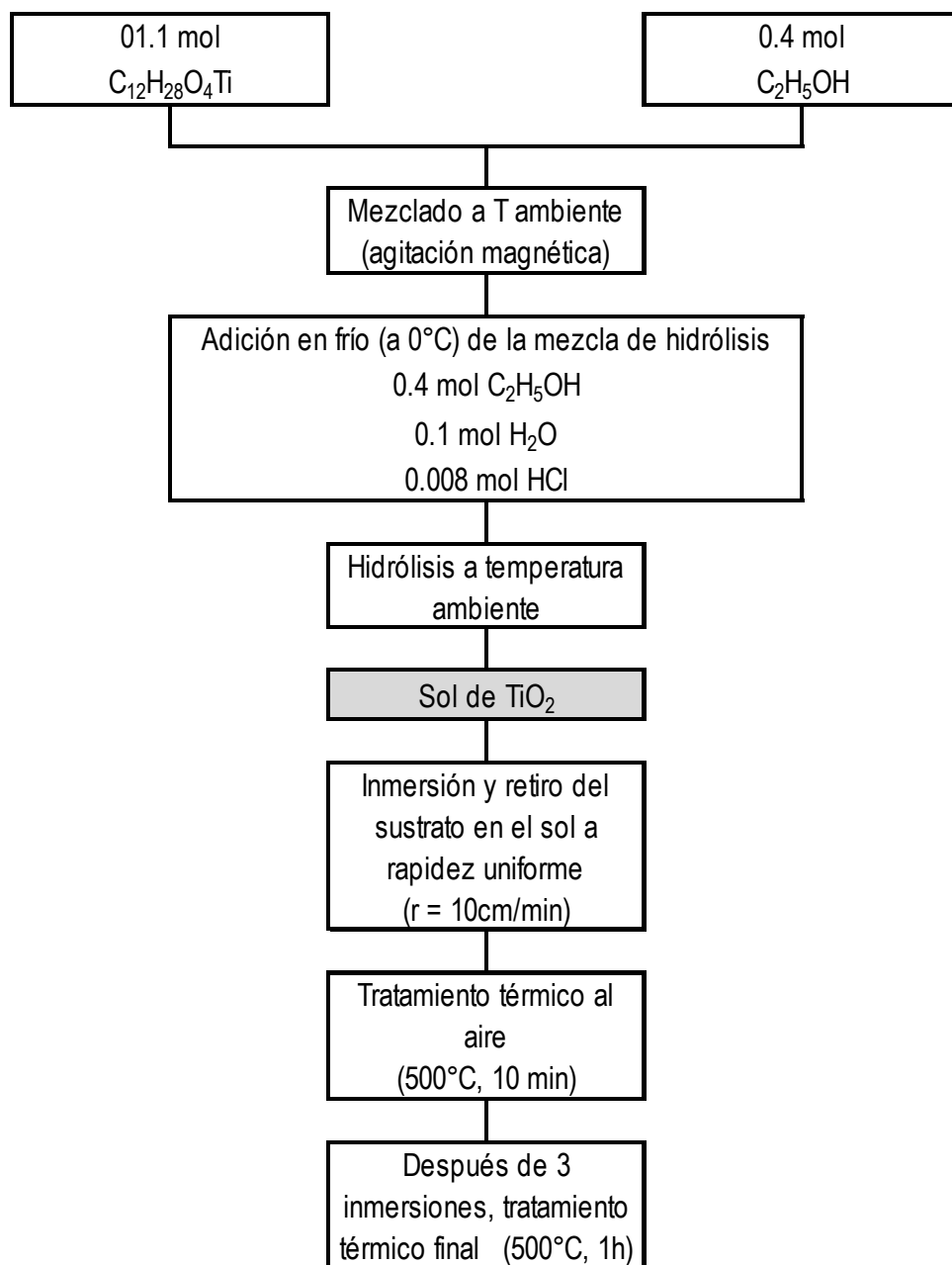


Figura A.1 Procedimiento de preparación de películas de TiO_2 sobre sustratos de vidrio (Gelover, 2005)

Para la preparación de las películas impurificadas se realizó un fotodepósito promovido por luz solar, en el que las películas resultaron impregnadas con plata, al ser expuestas al sol estando en contacto con una disolución de nitrato de plata.

1.3. Descripción del proceso

"Se transfirió la cantidad de iso-propóxido de Titanio medida con una pipeta volumétrica (25 mL), a un matraz redondo de fondo plano con dos bocas esmeriladas, con capacidad de 100 mL; para evitar hidratar el reactivo se desplazó el aire de los recipientes con gas nitrógeno.

A este matraz se le acopló un embudo de separación isobaro (50 mL), con el cual se adicionó, por goteo, la primera porción de alcohol etílico. El sistema se montó sobre una parrilla, para mantenerlo en agitación constante. Después que se concluyó la adición, se continuó con la agitación durante una hora.

Pasado este tiempo, se adicionó por goteo en el mismo sistema, la disolución de hidrólisis. Para esta adición se utilizaron geles refrigerantes para mantener frío el sistema. La agitación se mantuvo por aproximadamente 14 h, en equilibrio térmico con los geles refrigerantes que no fueron cambiados. El sol resultante se trasvasó a un frasco roscado, el cual se selló con parafilm® para evitar la hidratación de su contenido.

Este sol se utilizó para impregnar los sustratos de vidrio, que fueron previamente lavados y secados. La impregnación se realizó por la técnica de inmersión, utilizando un equipo de velocidad constante de 10 cm/min. Posteriormente, los sustratos ya impregnados fueron sometidos a un tratamiento térmico a 500°C , durante 10 minutos. Se evitó el choque térmico de los sustratos, calentando y

enfriando la mufla con rampa libre. Los sustratos se impregnaron tres veces para engrosar la película del fotocatalizador.

Preparación de películas de dióxido de titanio impurificado con iones de plata.

En la literatura se encuentra que el proceso de impurificación de los fotocatalizadores puede incrementar la capacidad fotocatalítica de los mismos. Los metales con los que se ha impurificado dióxido de titanio son numerosos e incluyen: diversos metales y también no metales.

Para este trabajo se decidió explorar en la opción de preparar películas de dióxido de titanio impurificadas con plata, considerando que este ión le imparte características biocidas interesantes. De esta suerte, se podría utilizar el catalizador tanto para degradar compuestos orgánicos como con fines de desinfección de agua. En la literatura se encontraron pocos artículos en los que se informa la preparación y evaluación de películas impurificadas con plata.

1.4. Cuantificación de insumos de producción

Insumos para producción

Uso	Materia prima	Marca	Presentación	F.Cotización	Precio (\$) c/IVA
Reactivo	Isopropóxido de Titanio (IV)	Aldrich	500 mL	01/07/2013	1,013.61
Reactivo	Etanol absoluto	Aldrich	500 mL	02/07/2013	1,007.69
Reactivo	Ácido clorhídrico	J.T. Baker	500 mL	02/07/2013	100.00
Reactivo	Agua desionizada		1000 ml	02/07/2013	45.00
Sustrato	Tubo de vidrio 6 mm *	Técnica Vidren	4000 pz	22/02/2013	14,964.00
Sustrato	Portaobjetos	Lauka	50 pz	17/06/2013	58.00

*El costo de este insumo es variable, se consiguieron dos cotizaciones, una es diez veces más cara que la otra. Se usó el más costoso para tener el peor escenario.

Insumo	Cantidad	
Reactivo*	mol	mL

Isopropóxido de Titanio (IV) (97%)	1.00	25.00
Etanol absoluto	4.00	39.20
Ácido clorhídrico	0.08	1.68
Agua destilada	1.00	0.42

Insumo	Cantidad
Sustrato	Pieza
Portaobjetos**	\$60.00 100 piezas
Tubo de vidrio 6 mm***	\$3.75 pieza
<p>* No se ha medido el volumen después de la reacción, si los volúmenes fueran perfectamente aditivos, al final se tendría 66.30 mL</p> <p>** Tendría que hacerse una caracterización por cada lote de catalizador generado, el volumen requerido para preparar las muestras para caracterización se estima en unos 30 ml</p> <p>*** Se utilizan 0.2 mL por cada tubo, pero es conveniente mantener un volumen de 10 mL en la probeta</p>	

1.5. Material e instrumentos para la producción*

Material	Equipo	Servicios Auxiliares
Pipeta volumétrica 25 mL	Parrilla de agitación	Nitrógeno
Embudo de adición 50 mL	Agitador magnético	Campana de extracción
Matraz redondo fondo plano, 100 mL 2 bocas	Soporte universal	
Probeta graduada 25 mL	Pinzas de tres dedos	

Vaso de precipitado	30 mL	Perilla de seguridad	
Copa de inmersión	10 mL	Equipo de inmersión	
Probeta graduada	10 mL	Mufla (T 500°C)	
Puntas para pipeta	varias	Micropipeta 0.1-1 mL	
<p>* El costo estimado del material de laboratorio es de \$ 5 000.00 más iva. El costo de los equipos de laboratorio asciende a \$25 000.00 más iva (sin contar la campana de extracción) Precios de diciembre de 2013.</p>			

1.6. Descripción del sitio para la producción

Se requiere un espacio adecuado para el manejo de reactivos y material de laboratorio, que cuente con instalaciones para tener una línea de nitrógeno gas, una campana de extracción y una mufla.

1.7. Análisis para la caracterización de los fotocatalizadores

Caracterización de las películas de fotocatalizador		
Características	Técnica analítica	Observaciones
Fotoactividad	Fotorrespuesta	Costo estimado: \$100.00 por muestra
Estructura cristalina y tamaño de grano	Difracción de rayos X	El costo estimado es de \$500.00 por muestra
Tamaño y dispersión de las partículas del semiconductor sobre el sustrato	Microscopía electrónica	Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) \$2000.00

Espesor de película	Profundidad de una muesca en la película, medida por Perfilómetro.	El costo estimado es de \$100.00 por muestra
Banda de energía prohibida	Espectroscopia de UV/Vis Espectrofotómetro UV-VIS-NIR Cary 500 scan, en un intervalo de 200 a 2500 nm, utilizando la ecuación de Kumbelka-Munk	Costo estimado \$ 500.00 por muestra
Superficie reactiva	Quimisorción	Analizador de quimisorción Belcat-B, Bell Japan. No se pudo cotizar.

1.8. Cuantificación y opciones de disposición de desechos, residuos y contaminantes.

Se puede generar gel-polvo de Titanio, cuando no se guarda adecuadamente el sol, y residuos de vidrio, si este se rompe por un mal manejo de la temperatura. El primero requiere disposición, los residuos de vidrio son reciclables. No se cotizó la disposición de estos posibles residuos.

1.9 Estimación de costos

Una primera estimación para la preparación de 1 Kg de cilindritos de vidrio recubiertos de una película de TiO₂, arroja un precio de \$8000.00

De la experiencia que se tiene al trabajar con este material, se ha verificado que las películas son bastante durables y mantienen su actividad fotocatalítica después de varios ciclos , es bastante posible que puedan durar de uno a dos años si el agua que se trata es agua limpia, v.g. agua subterránea con poca carga orgánica y también inorgánica.

2. Referencias

Gelover S.S.L. 2005 Sensibilización de TiO_2 como catalizador prototipo y su aplicación a la degradación de contaminantes orgánicos en agua. Tesis doctoral. Universidad Nacional Autónoma de México. México, 106.