



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
INGENIERÍA AMBIENTAL-AGUA

ELIMINACIÓN DE LOS MICROCONTAMINANTES ORGÁNICOS DEL RECHAZO  
DE UN SISTEMA DE NANOFILTRACIÓN MEDIANTE OXIDACIÓN AVANZADA  
CON DIÓXIDO DE TITANIO

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

PRESENTA:  
ABRAHAM CHÁVEZ VELASCO

TUTOR PRINCIPAL  
Dra. ALMA CONCEPCIÓN CHÁVEZ MEJÍA, IINGEN, UNAM

COMITÉ TUTOR  
Dr. PANDIYAN THANGARASU, SARASVATHI, F. Q., UNAM  
Dra. SILVIA LUCILA GELOVER SANTIAGO, IMTA  
Dra. MARÍA TERESA ORTA LEDESMA, IINGEN, UNAM  
Dra. ARURORA DE LOS ÁNGELES RAMOS MEJÍA, F. Q., UNAM

MÉXICO, D. F. Diciembre 2014

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dr. Thangarasu Pandiyan  
Secretario: Dra. Orta Ledesma María Teresa  
Vocal: Dra. Ramos Mejía Aurora de los A.  
1 er. Suplente: Dra. Gelover Santiago Silvia Lucila  
2 d o. Suplente: Dra. Chávez Mejía Alma Concepción

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM

**TUTOR DE TESIS:**

Dra. Alma Concepción Chávez Mejía

-----  
**FIRMA**

## Índice

RESUMEN.....	1
INTRODUCCIÓN.....	3
1. ANTECEDENTES .....	5
1.1 Micro contaminantes orgánicos.....	5
1.2 Contenido de micro contaminantes orgánicos en el manantial de Cerro Colorado.....	8
1.3 Membranas de nanofiltración .....	9
1.4 Tratamiento de los rechazos de membranas de nanofiltración.....	11
1.5 Oxidación avanzada con dióxido de titanio.....	13
1.6 Eliminación de micro contaminantes orgánicos con dióxido de titanio.....	16
1.7 Obtención de placas finas.....	19
2. OBJETIVOS.....	22
2.1 General .....	22
2.2 Particulares.....	22
2.3 Hipótesis.....	22
2.4 Alcances .....	22
3. METODOLOGÍA .....	24
3.1 Síntesis del catalizador.....	24
3.1.1 Catalizador de bajo potencial .....	26
3.1.2 Catalizador de alto potencial .....	27
3.2 Obtención del agua de rechazo del sistema de membranas de nanofiltración de Cerro Colorado .....	28
3.3 Esquema de nanofiltración.....	28
3.4 Parámetros fisicoquímicos.....	31
3.5 Cuantificación de micro contaminantes orgánicos.....	32
3.6 Pruebas iniciales de oxidación avanzada.....	34
3.7 Determinación del intervalo de electroactividad.....	36
3.8 Determinación del área activa.....	38
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	39
4.1 Síntesis del catalizador .....	39
4.2 Microscopía electrónica de barrido.....	41

4.3.1 Microscopía electrónica de barrido del catalizador de bajo potencial. ....	41
4.3.2 Microscopía electrónica de barrido del catalizador de alto potencial. ....	42
4.4 Rayos X.....	43
4.5 Degradación catalítica de azul de metileno.....	45
4.6 Degradación de azul de metileno con los catalizadores sintetizados.....	46
4.7 Pérdida de la actividad catalítica.....	48
4.8 Determinación del área activa del catalizador.....	50
4.8.1 Efecto del electrolito soporte.....	50
4.8.2 Análisis del área activa del electrodo de dióxido de titanio con ferro/ferricianuro de potasio.....	52
4.9 Parámetros fisicoquímicos del agua de rechazo.....	55
4.10 Remoción de micro contaminantes orgánicos.....	59
4.11 Análisis de la remoción de los micro contaminantes.....	61
5. CONCLUSIONES.....	65
REFERENCIAS.....	67
ANEXO 1. Voltamperometría cíclica.....	72
ANEXO 2. Mecanismo de reacción para la anodización de placas a alto potencial.....	79

## Índice de tablas

<b>Tabla 1.</b> Micro contaminantes orgánicos de interés. Características fisicoquímicas, usos y riesgos a la salud.....	6
<b>Tabla 2.</b> Micro contaminantes orgánicos presentes en el manantial de Cerro Colorado (ng/L) en condiciones de lluvias y estiaje [Chávez <i>et al.</i> , 2010].....	9
<b>Tabla 3.</b> Características generales de los procesos de membrana [Metcalf y Eddy, 2004].....	10
<b>Tabla 4.</b> Eficiencias de remoción de micro contaminantes orgánicos con membranas de nanofiltración. ....	11
<b>Tabla 5.</b> Tratamientos clásicos de agua tratada. Adaptación [Homem y Santos, 2011].....	12
<b>Tabla 6.</b> Rapidez inicial de reacción para la degradación de micro contaminantes orgánicos. Comparación entre una celda fotofenton y una celda de fotocátalisis con TiO <sub>2</sub> [Klamerth <i>et al.</i> , 2009]. ....	15
<b>Tabla 7.</b> Porcentaje de remoción de algunos micro contaminantes orgánicos con dióxido de titanio inmovilizado. ....	17
<b>Tabla 8.</b> Catalizadores sintetizados.....	27
<b>Tabla 9.</b> Características físicas y químicas de la membrana espiral NF-270. ....	30
<b>Tabla 10.</b> Concentración de micro contaminantes orgánicos elegidos para el estudio. ....	31
<b>Tabla 11.</b> Parámetros fisicoquímicos medidos en el agua del rechazo de la planta de nanofiltración de Cerro Colorado.....	31
<b>Tabla 12.</b> Tiempos de retención para las pruebas de fotocátalisis heterogénea. Fracciones recolectadas y total de muestras.....	36
<b>Tabla 13.</b> Catalizadores sintetizados por oxidación anódica a diferentes potenciales. ....	39
<b>Tabla 14.</b> Valores de las intensidades pico y raíces cuadradas obtenidos de los experimentos de voltamperometría cíclica.....	54
<b>Tabla 15.</b> Valores promedio de los parámetros fisicoquímicos medidos en el agua de rechazo obtenida del manantial de Cerro Colorado, así como el agua tratada a diferentes tiempos de retención.....	56
<b>Tabla 16.</b> Constantes de rapidez de reacción en Lmol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> del radical hidroxilo con varios compuestos orgánicos [Bataller <i>et al.</i> , 2010]. ....	57
<b>Tabla 18.</b> Potenciales redox de los radicales libres generados en la fotocátalisis y grupos representativos de los compuestos estudiados [Wardman, 1989]. ....	61

## Índice de Figuras

<b>Figura 1.</b> Movimiento de los micro contaminantes en el uso humano [Barceló, 2003].	8
<b>Figura 2.</b> Diagrama sistemático de los potenciales redox para varios procesos que suceden en la superficie del catalizador [Fujushima <i>et al.</i> , 2000].	16
<b>Figura 3.</b> Curva de anodización galvanostática típica para titanio en ácido fosfórico. Medio: 0.3 M de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , t=20°C, j=20mA/cm <sup>2</sup> [De Souza <i>et al.</i> , 2011].	19
<b>Figura 4.</b> Procedimiento experimental para el estudio de la oxidación avanzada de micro contaminantes orgánicos con dióxido de titanio en capas finas.	24
<b>Figura 5.</b> Proceso de síntesis del dióxido de titanio en placas finas.	25
<b>Figura 6.</b> Fuente de poder B&K precision utilizada para la anodización.	26
<b>Figura 7.</b> Ubicación del manantial de Cerro Colorado.	28
<b>Figura 8.</b> Diagrama de flujo de proceso (DFP) de la planta piloto en Cerro Colorado.	29
<b>Figura 9.</b> Módulo de membranas de nanofiltración instalado en el manantial de Cerro Colorado.	30
<b>Figura 10.</b> Filtrado de muestras de agua del proceso de extracción de compuestos orgánicos por cartuchos Oasis® HLB.	33
<b>Figura 11.</b> Diagrama del fotorreactor con celda de cuarzo al centro con un agitador magnético en el fondo y 4 lámparas de 15 W de potencia. Tiene paredes de espejo y ventilador.	35
<b>Figura 12.</b> Celda típica de tres electrodos utilizada para las pruebas de adsorción de micro contaminantes orgánicos y determinación del área activa del catalizador.	37
<b>Figura 13.</b> Potenciostato/galvanostato marca µAutolab type III.	37
<b>Figura 14.</b> Superficies de dióxido de titanio generadas con la técnica de oxidación anódica.	40
<b>Figura 15.</b> Imagen SEM con un microscopio electrónico de barrido a una resolución de 60 eV y una ampliación X250. Catalizador de dióxido de titanio sintetizado a un potencial de 10V en una disolución de ácido fosfórico de concentración del 10%.	42
<b>Figura 16.</b> Imagen SEM con un microscopio electrónico de barrido a una resolución de 60 eV y una ampliación de X250. Catalizador de dióxido de titanio sintetizado a un potencial de 90V en una disolución de ácido sulfúrico de concentración 0.5M.	43
<b>Figura 17.</b> Gráfico de difracción de rayos X para el catalizador sintetizado con la disolución de ácido fosfórico de concentración 10% y un potencial de 10 V (2A).	44
<b>Figura 18.</b> Gráfico de difracción de rayos X para el catalizador sintetizado con la disolución de ácido sulfúrico de concentración 0.5 M y un potencial de 90 V (2B).	44
<b>Figura 19.</b> Gráfico de difracción de rayos X para el catalizador sintetizado con la mezcla de ácido sulfúrico de concentración 0.5 M, ácido fosfórico 0.25 M y un potencial de 90 V (3B).	45
<b>Figura 20.</b> Estructura molecular de las formas oxidada y reducida del azul de metileno y sus valores depotencial redox vs. ENH.	46
<b>Figura 21.</b> Porcentaje de remoción de azul de metileno con los catalizadores sintetizados. Los potenciales utilizados para la síntesis del material se muestran en la Figura.	48
<b>Figura 22.</b> Pérdida de la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados (tiempo de reacción 8 horas) [Villegas, 2014].	49

<b>Figura 23.</b> a) Voltamperogramas cíclicos de nitrato de potasio, 0.1 M a pH=7. a) Electrodo de titanio anodizado, con electrodo de referencia saturado de calomel y el contra electrodo de grafito, b) voltamperometría cíclica sobre un sistema de ferro/ferricianuro de potasio [Freund y Brajter, 1992].....	50
<b>Figura 24.</b> Voltamperogramas cíclicos de nitrato de potasio, 0.1 M a pH=7 a velocidad de 100 mV/s. El electrodo de trabajo fue el de titanio anodizado, electrodo de referencia es el electrodo saturado de calomel y el contra electrodo de grafito. ....	51
<b>Figura 25.</b> a) Imagen de un voltamperograma cíclico con la señalización de las intensidades de corriente pico y la línea base b) Voltamperogramas cíclicos de nitrato de potasio, 0.1 M a pH=7 a velocidades de 5 y 10 mV/s. Electrodo de trabajo titanio anodizado, electrodo de referencia saturado de calomel y el contra electrodo de grafito [Mabbott, 1983]. ....	52
<b>Figura 26.</b> Voltamperogramas cíclicos de ferro/ferricianuro de potasio a concentración 0.01 M y nitrato de potasio 0.1 M, a pH=7 y velocidades de barrido de 5, 10, 15, 20 y 30 mV/s. Electrodo de trabajo de titanio anodizado, electrodo de referencia saturado de calomel y el contra electrodo de grafito.....	53
<b>Figura 27.</b> Gráfico de la ecuación de Randles-Sevick que relaciona la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ( $v^{1/2}$ ) y la intensidad de corriente de los picos ( $I_p$ ).....	55
<b>Figura 28.</b> Variación del pH durante el tratamiento del agua de rechazo del sistema de nanofiltración. ....	56
<b>Figura 29.</b> Remoción de los parámetros físicoquímicos COT y DQO con el tratamiento de fotocátalisis con el catalizador 2B. ....	58
<b>Figura 30.</b> Concentración y remoción de los micro contaminantes orgánicos Ibuprofeno, ácido salicílico, gemfibrozil, naproxeno, diclofenaco antes y después del tratamiento de fotocátalisis con dióxido de titanio.....	61
<b>Figura 31.</b> Gráfico de potenciales redox contra electrodo normal de hidrógeno (ENH) de diferentes compuestos y radicales. ....	63
<b>Figura 32.</b> Gráfico del potencial redox contra el porcentaje de remoción de los micro contaminantes orgánicos estudiados.....	63
<b>Figura 33.</b> Gráfico del valor de pka contra el porcentaje de remoción de los micro contaminantes orgánicos estudiados.....	64

El Valle de México presenta problemas de sobre explotación del acuífero (40% de la recarga natural anual) y hundimiento del suelo (entre 2 y 30 cm anuales) que se incrementa gradualmente a causa del crecimiento poblacional, la actividad comercial y política. Ante esta problemática se tiene la necesidad de recurrir a métodos alternativos para inyectar a dicho acuífero y al mismo tiempo de abastecer a la población futura [Jiménez, 2004]. Una alternativa para obtener agua con calidad suficiente es el transporte del líquido desde el acuífero del Valle del Mezquital, con tratamiento previo debido a que éste se alimenta constantemente con la infiltración del agua residual que llega desde el Distrito Federal. Existe evidencia de que este acuífero contiene una gran variedad de micro contaminantes orgánicos, entre otros compuestos [Chávez *et al.*, 2011; Gibson *et al.*, 2007; Siemens *et al.*, 2007]. Para la remoción de contaminantes asociados a parámetros fisicoquímicos (Demanda química de oxígeno, carbono orgánico total, alcalinidad, dureza, etc) y de micro contaminantes orgánicos para la obtención de agua potable, la nanofiltración con membranas es una opción viable ya que presenta buenos rendimientos en la remoción de los mismos. Sin embargo, un problema inherente es la corriente de rechazo que en ocasiones asciende a más del 40% del total tratado [Van der Bruggen *et al.*, 2008].

Por ello, el objetivo del presente trabajo fue determinar la eficiencia de la oxidación de cinco micro contaminantes orgánicos a saber el Ibuprofeno, ácido salicílico, gemfibrozil, naproxeno y diclofenaco presentes en el rechazo de un sistema de nanofiltración, ello mediante oxidación avanzada con TiO<sub>2</sub> en forma de placas finas.

Para esto, y como primera etapa se sintetizaron diversos catalizadores con base en dióxido de titanio mediante la técnica de anodización bajo diversas rutas de síntesis. Por un lado, se obtuvieron catalizadores con una solución amortiguadora de fosfatos a una concentración de 10% y potenciales bajos (5, 10, 15, 20 y 30 V). Por otro lado, se sintetizaron catalizadores con disoluciones de ácido sulfúrico a potenciales altos (90, 100 y 120 V). La eficiencia del sistema de catalizador con luz ultravioleta 254 nm se evaluó mediante el desempeño de la oxidación de azul de metileno. Además, la morfología de los catalizadores fue determinada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). La identificación de los óxidos cristalinos, así como sus fases fueron determinadas mediante espectroscopía de rayos X. Con base en los resultados se estableció que los catalizadores sintetizados con potenciales bajos tuvieron superficies lisas, las cuales presentaron la ventaja de tener una absorción uniforme de la luz incidente; mientras que los sintetizados con altos potenciales presentaron poros causados por la depositación por chispa anódica que permitieron tener una mayor presencia de óxidos cristalinos y una mayor área superficial. La mayor presencia de óxidos cristalinos y en particular de anatasa, así como los poros generados produjo una eficiencia mayor en la oxidación de los compuestos orgánicos en disolución.

Para la segunda etapa se determinó la capacidad de los catalizadores sintetizados (tanto los de altos, como los de bajos potenciales) en una disolución de azul de metileno con concentración de 5mg/L. Se probaron placas de titanio anodizadas de dos formas. Por un lado, los catalizadores de bajo potencial y por otro los de alto potencial descritos en la primera etapa. De esta prueba se estableció que el catalizador sintetizado con un potencial de oxidación de 90 V obtuvo una remoción del colorante del 70% en un lapso de 8 horas de reacción superior a todos los catalizadores evaluados.

Finalmente, en la tercera etapa, se determinó la eficiencia del catalizador sintetizado en una disolución de ácido sulfúrico a un potencial de oxidación de 90V sobre los micro contaminantes orgánicos, Ibuprofeno, ácido salicílico, gemfibrozil, naproxeno y diclofenaco contenidos en el rechazo del sistema de nanofiltración. Así se determinó una eficiencia en la oxidación de los fármacos ibuprofeno y el diclofenaco del 99%, en un tiempo de contacto de 90 minutos. Mientras que para el ácido salicílico, el gemfibrozil y el naproxeno se alcanzaron a remover solo el 60, 50 y 90% respectivamente en un mismo tiempo de reacción. Se demostró que el principal parámetro que influye en la oxidación de los micro contaminantes orgánicos estudiados fue su potencial redox y éste fue inversamente proporcional a la remoción obtenida.

Por otra parte, se determinó que la alcalinidad en término de iones carbonato disueltos en el agua, fue el parámetro de mayor interferencia durante la oxidación de los micro contaminantes orgánicos (MCO). El radical carbonato se generó por la reacción de los iones  $\text{CO}_3^{2-}$  con los radicales  $\bullet\text{OH}^-$  generados durante la fotocatalisis y fueron los responsables de la oxidación de los MCO. Los radicales carbonato tienen un potencial de oxidación menor a los hidroxilo por lo que, tanto el bajo potencial de oxidación de los carbonatos, como el alto potencial redox de las moléculas más complejas como el ácido salicílico, el gemfibrozil y el naproxeno redujeron la oxidación de estos últimos.

Por último se establece que el uso del dióxido de titanio fijado en forma de placas puede ser una alternativa interesante para sustituir al dióxido de titanio en forma de polvo. Esta sustitución lleva a eliminar la problemática de la separación del dióxido de titanio en polvo posterior al proceso de oxidación avanzada. Además, la fabricación del semiconductor por este método permite la obtención de óxidos cristalinos que tienen una actividad fotocatalítica mayor a los amorfos tradicionalmente obtenidos en forma de polvo.

La sobreexplotación y contaminación de las fuentes de abastecimiento convencionales de agua para el consumo humano junto con el crecimiento poblacional de las ciudades, ha llevado a considerar la necesidad del uso de fuentes alternas de agua como suministro [Acero *et al.*, 2010; Van der Bruggen, 2001].

La reutilización del agua residual doméstica renovada como la del Valle de Tula, es una de las fuentes alternativas [Klamerth *et al.*, 2010; Klamerth *et al.*, 2009; Andreozzi *et al.*, 1999], sin embargo, es necesario contar con un sistema de barreras múltiples para garantizar que el agua es segura para el consumo humano. Entre los métodos probables para su tratamiento se encuentran el sistema con base en membranas el cual incluye a la ultrafiltración, la nanofiltración y la ósmosis inversa [Van der Bruggen, 2008]. No obstante, su empleo acarrea un efecto colateral que es la necesidad de tratar y disponer a la corriente de rechazo generada (que muchas veces supera el 50% del flujo inicial), ya que en ésta se concentran los contaminantes que fueron separados y que pueden resultar nocivos a la salud humana y al ambiente si éstos se liberan sin control [Van der Bruggen, 2008].

Los estudios sobre el tratamiento y la disposición de los rechazos que provienen de los sistemas de membranas de nanofiltración u ósmosis inversa son escasos ya que en su mayoría se descargan en el mar [Gabelich *et al.*, 2011; Bonton *et al.*, 2011; Van Der Bruggen *et al.*, 2003].

En la actualidad, el método más importante para la remoción de la fracción orgánica de los rechazos es la biodegradación. Técnica relativamente barata y bien establecida [Kraft *et al.*, 2003]. Sin embargo, algunos compuestos recalcitrantes entre los que se encuentran los conocidos como micro contaminantes orgánicos [Barceló *et al.*, 2005] no se degradan o sólo lo hacen parcialmente con bajos grados de mineralización [Andreozzi *et al.*, 1999].

Una opción alterna de tratamiento para dichos compuestos es la oxidación avanzada que implica la combinación de radiación UV, un agente catalizador y en muchos casos, un oxidante [Rodríguez *et al.*, 2011] para generar radicales  $\bullet\text{OH}$ -, que tienen la capacidad de oxidar la materia orgánica inclusive hasta la mineralización [Miranda *et al.*, 2010]. La oxidación avanzada se realiza mediante métodos químicos y electroquímicos que utilizan compuestos como el peróxido de hidrógeno; iones como el permanganato, el persulfato, el  $\text{Fe}^{2+}$ ; elementos como el oxígeno y el ozono, solos o en combinación con luz UV [Andreozzi *et al.*, 1999; Klamerth *et al.*, 2009]. Estos agentes son muy efectivos para la oxidación, sin embargo se consideran costosos y algunos, como el permanganato, generan residuos que son peligrosos para la salud humana y el ambiente [Kraft *et al.*, 2003], por lo que el uso de catalizadores que usan fuentes de energía renovables (por ejemplo, la solar) prometen procesos de tratamiento más amigables con el ambiente [Miranda *et al.*, 2003]. En este contexto, la degradación de contaminantes orgánicos asistida por dióxido de titanio irradiado con luz UV es una opción para el tratamiento de los rechazos de las tecnologías de nanofiltración y ósmosis inversa, por su baja toxicidad y estabilidad fotocatalítica [Huang *et al.*, 2008]. Así, el uso de este fotocatalizador acoplado a luz UV constituye una propuesta atractiva, de la cual se ha reportado que puede remover micro-contaminantes tales como ibuprofeno, diclofenaco, progesterona, triclosán y cafeína, entre otros, con eficiencias que van del 70% para compuestos sulfonados hasta 100% para la mayoría de los compuestos [Miranda *et al.*, 2010; Klamerth *et al.*, 2010; Mazille *et al.*, 2010]. Por lo antes mencionado, en este trabajo se estudió la oxidación avanzada con dióxido de titanio para tratar el agua de rechazo con un contenido de entre 9 y 200 ng/L con respecto a compuestos ácidos y fenólicos. Dichas concentraciones son el resultado del tratamiento de un proceso de remoción con membranas de nanofiltración,

de tal modo que se pueda sugerir un tratamiento integral de este tipo de fuentes de abastecimiento alternas.

Esta tesis está formada de cinco capítulos donde se hace el planteamiento, análisis y conclusiones de la oxidación de los micro contaminantes orgánicos con un método de catalizadores. El primero de ellos presenta una descripción de las propiedades fisicoquímicas de los micro contaminantes orgánicos, su presencia en las diferentes matrices de agua. Además, se hace una breve descripción de los procesos de membrana y la problemática de su rechazo. Así mismo, se presenta un análisis de los fundamentos de la catálisis heterogénea con dióxido de titanio. Por último, se abunda en la fabricación de películas delgadas para su uso como catalizadores para la oxidación de contaminantes orgánicos.

En el segundo capítulo se describen el objetivo general y los particulares del trabajo, así como la hipótesis del mismo.

En el tercer capítulo se compone por los métodos de análisis y los protocolos experimentales realizados de los que este trabajo se valió para obtener los resultados de la investigación que se exponen en el capítulo cuatro junto con el análisis de los mismos.

En el capítulo 5 se presentan las conclusiones establecidas para cada una de las etapas que compone este trabajo.

El último capítulo, se presentan las referencias revisadas para confrontar con los resultados de esta tesis. De manera adicional se presentan un conjunto de 2 capítulos anexos que apoyarán a la teoría y cada uno de los datos obtenidos de las diferentes pruebas.

## 1. ANTECEDENTES

---

El presente capítulo contiene el estado del arte y la aplicación de las membranas de nanofiltración, aborda la problemática que el rechazo de las membranas causa en el ambiente y estrategias para minimizar su contenido. Posteriormente se presentan las bases de la fotocatalisis, así como su aplicación para la remoción de ciertos contaminantes orgánicos presentes en el agua de rechazo de los sistemas de membranas ya mencionados.

### 1.1 Micro contaminantes orgánicos.

El ambiente es usualmente contaminado con una gran variedad de sustancias orgánicas tanto naturales como sintéticas, siendo la principal fuente de contaminación el agua residual doméstica sin tratar, el agua que viene de hospitales y de plantas de manufactura química [De la Cruz *et al.*, 2012]. En general, el exceso en el uso de antibióticos para la salud humana y veterinaria genera descargas continuas en los cuerpos de agua de dichos antibióticos y los subproductos del metabolismo a través de la orina y las heces fecales [Homem y Santos, 2011]. Una gran cantidad de compuestos químicos son depositados en el agua por estos medios y quedan presentes sin importar la pureza de la misma [Becerril, 2009]. Una vez descargados, representan un problema complejo en términos de toxicidad ya que muchas veces las dosis tóxicas sobre las que se trabaja son muy pequeñas y han mostrado acciones tóxicas y cancerígenas [Barceló *et al.*, 2002]. Además, existen compuestos que pueden contaminar el agua y los sedimentos con sólo una pequeña porción de ellos (ng/L) [Barceló *et al.*, 2003]. Los compuestos orgánicos denominados contaminantes emergentes o micro contaminantes orgánicos (llamados así por las concentraciones en que se encuentran en la naturaleza, µg/L o ng/L) no se eliminan fácilmente con los métodos convencionales de tratamiento [Klamerth *et al.*, 2009; Becerril, 2009; Kümmerer, 2009].

Se ha reportado que el agua residual contiene más de 200 diferentes compuestos contaminantes que pueden ser peligrosos para los organismos acuáticos y la salud humana (ver capítulo micro contaminantes orgánicos) [Barceló, 2003]. Estos compuestos son nombrados micro contaminantes orgánicos y su importancia radica en que han sido detectados en los efluentes de plantas de tratamiento e incluso agua potable, lo que indica que estos compuestos no son completamente eliminados por los métodos biológicos convencionales de tratamiento [Acero *et al.*, 2010].

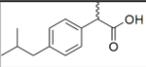
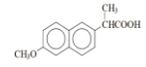
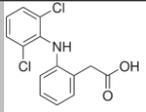
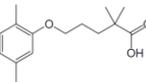
Recientemente, los llamados micro contaminantes orgánicos (MCO) son un tema de interés para las instituciones responsables de la regulación de la calidad del agua (Kümmerer, 2001; Daughton y Ternes, 1999). Estas sustancias, al formar parte de productos de uso común como fármacos, artículos de cuidado personal y aditivos para alimentos, no se contemplan en las normas ambientales y de salud existentes, por lo que su monitoreo es incipiente (Barceló *et al.*, 2003). El término "MCO", hace referencia a los contaminantes regularmente no incluidos en los programas de monitoreo rutinario, encontrados a bajas concentraciones y candidatos de futuras regulaciones, debido a que pueden poseer efectos potencialmente nocivos a la salud pública (Campbell, 2006). Por ahora hay un número limitado de datos de monitoreo que muestran su presencia en diversas matrices ambientales (Barceló y Petrovic, 2000) sin

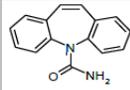
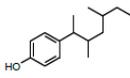
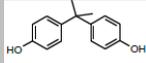
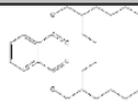
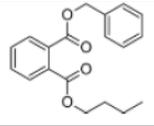
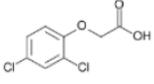
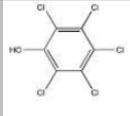
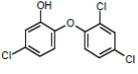
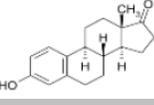
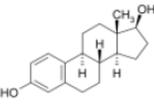
embargo, la tendencia por determinarlos es creciente. En general, las concentraciones ambientales de los MCO se miden en el orden de los microgramos o nanogramos por litro en matrices líquidas y de nanogramos a picogramos por gramo en el caso de matrices sólidas.

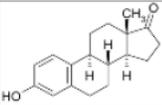
En general, los MCO son sustancias de consumo regular tanto doméstico como industrial [Barceló *et al.*, 2005]. Estos compuestos pueden ser: los retardantes de llama bromados, los cloroalcanos, los pesticidas polares, los compuestos perfluorados, los fármacos, las drogas de abuso, todos los metabolitos y productos de degradación de los anteriores.

Cabe destacar que estos compuestos se encuentran en las líneas de investigación prioritarias de los principales organismos dedicados a la protección de la salud pública y ambiental, entre ellas la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Agencia para la Protección del Ambiente de Estados Unidos (EPA) y la Comisión Europea [Barceló y Petrovic; 2000]. La Tabla 1 resume los usos y los posibles riesgos de algunos compuestos entre los que se cuentan los abordados en esta investigación, atendiendo a los siguientes criterios: (a) la concentración (aquellos que por su origen y producción se encuentren en elevadas concentraciones en el agua de riego); (b) su posible presencia en las fuentes de abastecimiento estudiada (aquellos que por su naturaleza química puedan de forma directa o indirecta encontrarse en ellas); (c) la representatividad de los diferentes grupos de MCO; y (d) su relevancia: aquellos que por su alta producción, consumo y uso puedan entrar en contacto con el ambiente y que además por sus características representen un riesgo, aunado a que el proceso de tratamiento a evaluar pueda separarlos de la fase líquida.

**Tabla 1.** Micro contaminantes orgánicos de interés. Características fisicoquímicas, usos y riesgos a la salud.

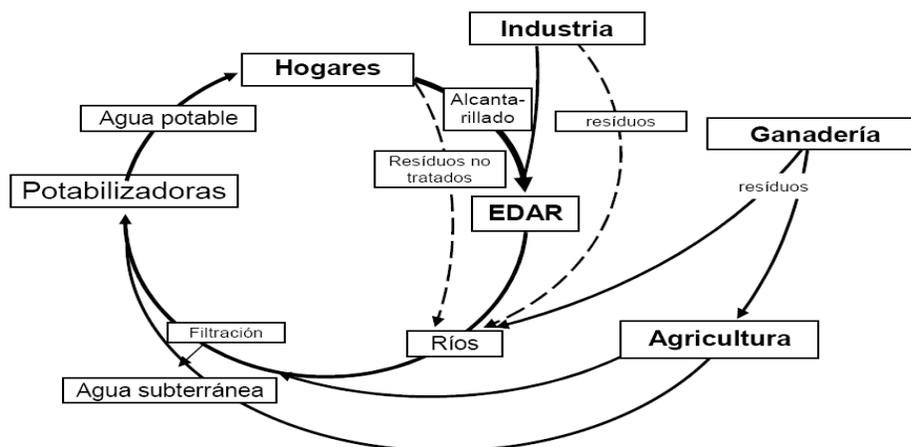
Grupo	Compuesto	Usos	Propiedades físicas y químicas	Estructura	Riesgos a la salud
Fármacos	Ibuprofeno (ácido 2-[4-(2-metilpropil)fenil]propanoico)	Analgésico y anti inflamatorio.	pKa=4.91 Pow=3.97 Masa molar (g/mol)=228.28 Solubilidad en agua (mg/L) 25-30 oC= 21		Pueden producir fallo renal, hepatitis, anemia, síndrome de Stevens-Johnson, y otras reacciones anafilácticas. Además, tienen efectos gastrointestinales.
	Naproxeno Ácido (αS)-6-metoxi-α-metil-2-naftalenacético	Analgésico y Anti inflamatorio	- pka=4.19 - Pow=0.22 - Masa molar (g/mol)=230.26 - Solubilidad en agua (mg/L)25-30 oC= 16		
	Diclofenaco ácido 2-(2-(2,6-dicloro fenilamino)fenil)acético	Antiflogístico	- pka= 4.14 - Pow= 4.51 - Masa molar (g/mol)=296.14 - Solubilidad en agua (mg/L) 25-30 C° = 2.3 mg/L		
Industrial	Gemfibrozil Ácido 5-(2,5-Dimetil fenoxi)-2,2-dimetilpentanoico	Regulador de lípidos	- Pka= 4.7 - Pow= 4.77 - Masa molar (g/mol)=250.33 - Solubilidad en agua (g/100ml) =0.0019		Pruebas anormales de la función renal, diarrea, aumento de la creatinina fosfatocinasa, dolor muscular y articular, náusea y vómito.

Grupo	Compuesto	Usos	Propiedades físicas y químicas	Estructura	Riesgos a la salud
	Carbamazepina		- pka= 14 - Pow=2.45 - Masa molar (g/mol)=236.27 - Solubilidad en agua (mg/L) 25-30 C° =17.7		Pruebas anormales de la función renal, diarrea, aumento de la creatinina fosfatocinasa, dolor muscular y articular, náusea y vómito. Disruptor endocrino. En Animales disminuye la fertilidad y el crecimiento, provoca alteraciones sexuales y afecta la función tiroidea
	Nonilfenoles 4-nonilfenol	Químico industrial, metabolito de los alquilfenoles etoxilados (surfactante)	- Pka=10.28 - Pow= 5.76 - Masa molar (g/mol)= 220.35 - Solubilidad en agua (mg/L) 25-30oC=1.57		
	Bisfenol A 4,4'-dihidroxi-2,2-Difenilpropano	Químico Industrial	- pka= 9.6 - Pow=3.32 - Masa molar (g/mol)=228.28 - Solubilidad en agua (mg/L) 25-30 oC=120		
	Bis (2-etilhexil) Ftalato (DEHF)	Plastificante	- Pka= ---- - Pow= 9.64 - Masa molar (g/mol)=390.56 - Solubilidad en agua (mg/L) 25-30 0C=0.003		
Hormonas	Butil bencil ftalato (BuBeF) n-butil bencil ftalato (BBF)	Plastificante	- Pka= ---- - Pow=4.77 - Masa molar (g/mol)=312.36 - Solubilidad en agua (mg/L) 25-30 0C=2.69		Produce dificultades reproductivas; problemas de hígado e incrementa el riesgo de cáncer.
	2,4, D ácido 2-(2,4-dicloro fenoxi acético)	Pesticida	-		Irritación de ojos y piel, posible carcinogénico en humanos y disruptor endocrino.
	Penta cloro fenol 2,3,4,5,6-Penta cloro fenol	Pesticida	-		Es posible que sea carcinogénico. No se descarta su potencial mutágeno.
Hormonas	Triclosán 5-cloro-2-(2,4-Diclorofenoxi) fenol	Antiséptico	- Pka=8.1 - Pow= 4.7 - Masa molar (g/mol)=289.55 - Solubilidad en agua(mg/L) 25-30 0C=4.62		Alto riesgo para la salud humana y el ambiente
Hormonas	Estrona 3-hidroxi-13-metil-6,7,8,9,11,12,13,14,15,16-decahidrociclopenta[a]fenantreno- 17- ona	Estrógeno Natural	- pka= 10.3 - Pow=4.15 - Masa molar (g/mol)=270.36 - Solubilidad en agua (mg/L) 25-30 0C=30		Hormonas Estrogénicas
	17- β-estradiol (8R,9S,13S,14S,17S)-13-metil-6,7,8,9,11,12,14,15,16,17-Deca hidro ciclo penta[a] fenantreno-3,17-diol	Estrógeno Natural	- pka= 10.71 - Pow=3.94 - Masa molar (g/mol) = 272 - Solubilidad en agua (mg/L) 25-30 0C=3.6		

Grupo	Compuesto	Usos	Propiedades físicas y químicas	Estructura	Riesgos a la salud
	Etinil estradiol 17-etinil-13-metil-7,8,9,11,12,13,14,15,16,17-deca hidrociclopenta[a]fenantreno-3,17-diol	Estrógeno Sintético	- pka= 10.24 - Pow= 4.52 - Masa molar (g/mol)=296.41 - Solubilidad en agua (mg/L) 25-30 0C=11.3		

Datos Tomados de: Jiménez B., Chávez A., Navarro I., Gibson R., Duran J.C., Guimarães A., Zarandayaa S., 2010, Fate of Emerging Pollutants in soils irrigated with untreated wastewater-Tula Valley, Mexico, UNESCO-IHP Water Quality Study.

En exceso, los micro contaminantes orgánicos actúan en el organismo como agentes tóxicos, mutagénicos o citotóxicos a nivel celular. Otros tienen efectos adversos sobre la homeostasis normal de las hormonas (disrupción endocrina) [Connolly *et al.*, 2011]. Estos compuestos no necesitan persistir en el ambiente para causar daños ya que, su constante ingreso en el agua residual los hacen presentes constantemente.



**Figura 1.** Movimiento de los micro contaminantes en el uso humano [Barceló, 2003].

Los compuestos orgánicos persistentes se han encontrado tanto en los cuerpos de agua como en vegetales, peces y lodos, a pesar de los esfuerzos de varios países por dejar de producirlos [Costa *et al.*, 2011]. Sin embargo, los efectos adversos de estos compuestos no están totalmente demostrados, por lo que su control y normatividad están pendientes [Klamerth *et al.*, 2009].

## 1.2 Contenido de micro contaminantes orgánicos en el manantial de Cerro Colorado.

La zona del Mezquital se encuentra en el Valle de Tula, al sur del estado de Hidalgo. Se localiza aproximadamente a 100 Km de la Ciudad de México.

Al valle del Mezquital en Hidalgo, llegan aproximadamente 43 m<sup>3</sup> de agua negra por segundo proveniente del desagüe del Distrito Federal. Esta agua se utiliza para el riego de un área de 85000 hectáreas de cultivos [Jiménez, 2004]. Este riego trae consigo una recarga incidental del acuífero local. Esta recarga se da debido a los excedentes de agua usados en el riego de dichas zonas de cultivo. La recarga incidental asciende a una tasa de más de 25 m<sup>3</sup>/s de acuerdo a lo establecido por Jiménez, 2004.

Estas infiltraciones abundantes hacen que el agua subterránea que se mantenía 50 m debajo de la superficie emerja a la superficie en forma de manantiales con un gasto de entre 40 y 600 L/s. Debido a que estos manantiales son creados por la infiltración de agua residual sin tratar, estos contienen diferentes compuestos que pueden causar eutrofización. El agua por si misma contiene disueltos varios tipos de contaminantes como sales polivalentes, fosfatos, microorganismos patógenos, metales pesados, altas cantidades de material orgánico y MCO que han sido reportados por Gibson *et al.*, 2007 y Chávez *et al.*, 2011 en concentraciones de ng/L con una variabilidad entre las épocas de muestreo tal y como se presenta en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Micro contaminantes orgánicos presentes en el manantial de Cerro Colorado (ng/L) en condiciones de lluvias y estiaje [Chávez *et al.*, 2010].

Microcontaminante orgánico.	Época de lluvias (ng/L)	Época de estiaje (ng/L)
Ácido Clofibrico	<LOD*	<LOD
Ibuprofeno	1349 (±5)	682 (±95)
Ácido salicílico	623 (±213)	1365 (±237)
Gemfibrozil	<LOD	<LOD
Naproxeno	11,377 (±335)	6645 (±969)
Ketoprofeno	151 (±14)	<LOD
Diclofenaco	2996 (±100)	2021 (±258)
4-nonilfenoles	6924 (±421)	17,064 (±1723)
Triclosán	320 (±17)	973 (±79)
Bisfenol A	1189 (±32)	2809 (±219)
Butil bencilftalato	104 (±3)	624 (±62)
Estrona	11.1 (±2.3)	70 (±8)
17β estradiol	0.2 (±0.03)	4.4 (±1.6)

\* Debajo del índice de detección.

El agua de este manantial se utiliza para la distribución de agua potable. La presencia de estos micro contaminantes orgánicos, así como de otros contaminantes como los fosfatos, nitratos, exceso de dureza y metales pesados hace que el agua de los manantiales tenga que ser tratada antes de la disposición para la población de los pueblos cercanos como son Mangas, Tezontepec, Ajacuba y San Salvador [Jiménez *et al.*, 2005].

### 1.3 Membranas de nanofiltración.

La tecnología de membranas de nanofiltración fue introducida en la década de 1980 con la finalidad de remover principalmente la dureza y la materia orgánica del agua [Van der Bruggen *et al.*, 2003]. En la actualidad, esta tecnología se usa para remover algunos iones de metales como el arsénico, así como pesticidas y para la desalinización parcial, la remoción de materia orgánica, la separación de microorganismos patógenos y la concentración de compuestos orgánicos sintetizados [Van der Bruggen *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2005].

Los procesos de membrana se clasifican atendiendo a diferentes aspectos, como son: el tipo de material de las membranas, la naturaleza de la fuerza motriz, los mecanismos de separación y el tamaño nominal de rechazo que logra [Metcalf y Eddy, 2004]. La clasificación más común en tratamiento de agua es: microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), ósmosis inversa (RO, por sus siglas en inglés) y la nanofiltración (NF). En la Tabla 3 se muestran las características generales de cada uno de estos procesos como la fuerza motriz, los mecanismos típicos de separación, estructura de operación, intervalo de operación y descripción del permeado. Puede destacarse que el mecanismo por el cual la membrana de nanofiltración separa compuestos orgánicos tanto por tamizado como por exclusión. La nanofiltración (NF), ha sido definida por algunos autores y usuarios como “un proceso de filtración por membranas, ubicado entre la UF y la RO”; siendo denominada en ocasiones “microfiltración estrecha” u “ósmosis suelta” (de los términos en inglés: “tight” y “loose” respectivamente) [Wang *et al.*, 2005]. Junto con la RO, la NF constituye la tecnología de membrana más utilizada para producir agua potable, particularmente en países como Estados Unidos. Una de las ventajas de la nanofiltración frente a otros procesos es la buena relación entre la calidad del agua producida (permeado) y el costo de producción.

**Tabla 3.** Características generales de los procesos de membrana [Metcalf y Eddy, 2004].

Membrana.	Fuerza motriz a través de membrana.	Mecanismos típicos de separación.	Estructura de operación.	Intervalo típico de operación $\mu\text{m}$ .	Descripción del permeado.	Constituyentes típicos removidos.
<b>MF</b>	Diferencia de presión hidrostática o vacío en vasos abiertos.	Tamizado.	Macroporo >50 nm.	0.08-2.0	Agua - Solutos disueltos.	SST, Turbiedad, o quistes de protozoarios y quistes, algunas bacterias y virus.
<b>UF</b>	Diferencia de presión hidrostática.	Tamizado.	Mesoporo 2-50 nm.	0.005-2.0	Agua – moléculas pequeñas.	Macromoléculas, coloides, bacterias, algunos virus, proteínas.
<b>NF</b>	Diferencia de presión hidrostática.	Tamizado + solución/difusión + Exclusión.	Microporo (<2 nm).	0.001-0.01	Agua – moléculas muy pequeñas e iones.	Moléculas pequeñas, cierta dureza.
<b>RO</b>	Diferencia de presión	Tamizado + solución/difusión + exclusión.	Densa (<2 nm)	0.001-0.0001	Agua, moléculas muy pequeñas e iones.	Moléculas muy pequeñas, color, dureza, sulfatos, nitratos.

Muchos efluentes contienen macromoléculas que no podrían ser removidas por los métodos convencionales. Para este propósito, las membranas de RO son una excelente alternativa ya que permiten su separación. Sin embargo, su tamaño de poro es tan pequeño que puede retener iones polivalentes y algunos monovalentes los cuales son importantes para el metabolismo del cuerpo y muchas veces no es bueno separarlos del agua [Johnson *et al.*, 2006]. Ante ello, las membranas de NF son una mejor opción para la purificación del agua. La NF se emplea con menores presiones que las de RO. Los iones multivalentes pueden ser retenidos por la membrana así como los compuestos orgánicos con masas molares mayores a los 300 g/mol [Nystrom *et al.*, 1995]. Las membranas se elaboran con materiales diferentes entre los que destacan: poliamidas, polisulfonas, polietersulfonas, poliacrilonitrilo, polióxido de fenilo, etc. También están elaboradas con materiales inorgánicos como: alúmina, titania, hematita, sílica, alúmina, etc. Incluso hay membranas hechas con mezclas de compuestos como: zirconia y polifosfaceno [Nystrom *et al.*, 1995]. De estas membranas, las membranas

poliméricas tienen diferentes propiedades que hacen atractivo su uso. Estas propiedades incluyen buenas características térmicas, mecánicas y electroquímicas, buena flexibilidad y ductilidad. Por otro lado, las membranas híbridas tienen mejoras en las propiedades ya mencionadas.

El incremento en el uso de las membranas de nanofiltración se ha debido principalmente a cuatro factores [Acero *et al.*, 2010]:

- a) Crecimiento en la demanda de agua de alta calidad.
- b) Crecimiento en la necesidad de reúso directo del agua residual tratada.
- c) Mayor confiabilidad e integridad de las membranas.
- d) Menores precios en las membranas.

Como ya se mencionó, se puede utilizar a las membranas de NF para la remoción de materia orgánica, iones polivalentes, etc. Este hecho, junto con el incremento en el uso de agua y la sobreexplotación de las fuentes naturales han forzado a considerar la reutilización de agua residual como una alternativa para la solución de tal problema [Acero *et al.*, 2010; Klammerth *et al.*, 2009]. La capacidad de las membranas para reducir la dureza y separar los contaminantes orgánicos del agua permite a esta tecnología ser utilizada también para el tratamiento de agua superficial y subterránea [Klammerth *et al.*, 2010].

**Tabla 4.** Eficiencias de remoción de micro contaminantes orgánicos con membranas de nanofiltración.

Contaminante	Porcentaje de remoción.	Referencia.
Ácido salicílico	92	Kimura et al., 2003.
Carbamazepina	98	Radjenovic et al., 2008.
Diclofenaco	70	Markus et al., 2010.
Ibuprofeno	96-99	Ynagali y Quintanilla, 2009.
Naproxeno	96-99	Ynagali y Quintanilla, 2009.
Gemfibrozil	98	Comerton et al., 2009.
Triclosán	91	Yoon et al., 2005.
Bisfenol A	90-94	Ynagali y Quintanilla, 2009.
Estrona	95	Yoon et al., 2005.
Estradiol	90-97	Ynagali y Quintanilla, 2009.

Como puede verse en la Tabla 4, la remoción de los compuestos orgánicos del agua influente al sistema de nanofiltración es alta por lo que estos contaminantes estarán contenidos en el rechazo producido. El rechazo, como ya se mencionó, tendrá la misma composición que la alimentación pero con concentraciones mayores. Esta obtención de un agua con altas concentraciones de los micro contaminantes orgánicos lleva a la necesidad de tratar dicho rechazo para su posterior disposición.

#### 1.4 Tratamiento de los rechazos de membranas de nanofiltración.

Los sistemas de membranas generan entre el 20 y el 30% del volumen tratado del influente en el mejor de los casos. Por la composición de los influentes es de esperarse que estos rechazos

contengan altas concentraciones de contaminantes, por lo que estos pueden llegar a ser coloridos o incluso turbios y necesitan ser tratados antes de integrarlos al ambiente [Abdelmelek *et al.*, 2011; Johnson *et al.*, 2006].

La generación de una corriente de concentrado es un problema intrínseco de los procesos de membrana. Este concentrado es un problema sin solución cuando la alimentación contiene compuestos recalcitrantes o una fracción que no puede ser reusada. La composición de la corriente de rechazo en cuestión de MCO depende de un parámetro fisicoquímico básicamente que es la polaridad de las moléculas. Así, la cantidad del soluto en el rechazo de las membranas decrece conforme al incremento del momento dipolo del mismo soluto [Kosutic y Kunts, 2002].

Las posibilidades para el tratamiento de los concentrados incluyen: la reutilización, tratamiento biológico, incineración, descarga directa o indirecta en cuerpos de agua y riego [Van der Bruggen *et al.*, 2008].

Existe una amplia gama de metodologías físicas y químicas que sirven para la remoción de compuestos orgánicos que pueden ser empleados como se muestra en la Tabla 5. Entre ellos están la oxidación química y la biodegradación (procesos que transforman al contaminante); y la coagulación, extracción y técnicas de membrana (procesos que acumulan al contaminante) [Homem y Santos, 2011].

**Tabla 5.** Tratamientos clásicos de agua tratada. Adaptación [Homem y Santos, 2011].

Método	Concentración de contaminante.	Método analítico.	Condiciones de operación.
<b>Ozonación</b>	COD=830 mg/L.	DBO*, DQO, TOC, Absorbancia UV 254 nm.	2500 mg/L (O <sub>3</sub> ) pH= 2.5-12.0 Preozonation: 2500 mg/L (O <sub>3</sub> ) pH= 10.5  40 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .
<b>Fotofenton.</b>	COD=600 mg/L.	DBO, DQO, TOC	Luz negra, 5-40 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 0.1-5 mM Fe <sup>3+</sup> , pH=3.
<b>Procesos anaeróbicos.</b>	COD=7000 mg/L.	HPLC-UV, DQO.	Reactor anaeróbio de flujo alto, pH=6.5-7.8, V=11L dividido en cuatro pasos de 2.75L cada uno, tiempo de retención 2-4 días.
<b>Cloración.</b>	10 ng/L.	GC-MS.	Adición de NaClO. Tiempo de retención= 200-300 min.
<b>Coagulación/Floculación.</b>	23-136 µM	GC-MS.	Coagulación con Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , 94-200 g/m <sup>3</sup> . pH=5.
<b>Ósmosis inversa o nanofiltración.</b>	10 mg/L.	HPLC-UV.	Ósmosis inversa: Membranas XLE y HR95PP. Nanofiltración:

Método	Concentración de contaminante.	Método analítico.	Condiciones de operación.
			Membranas NF90 y HL
Fotocatálisis con semiconductor.	10-80 mg/L.	Absorbancia a 360 nm y 380 nm., COT, antibacterial.	Lámparas de xenón (300-800 nm.) TiO <sub>2</sub> (anatasa) como catalizador. pH=3-10.

\*Nomenclatura:

- DBO. Demanda bioquímica de oxígeno
- DQO. Demanda química de oxígeno
- COT. Carbono orgánico total
- HPLC. Cromatografía de líquidos de alta eficiencia
- GC. Cromatografía de gases
- MS. Espectrometría de masas

Ante la falta de capacidad de los procesos convencionales de tratamiento de agua para remover los micro contaminantes orgánicos, se reportan cantidades remanentes de compuestos en los efluentes. Las concentraciones son muy variadas y van desde 0.1 a 20 µg/L. Este hecho, trae como consecuencia la necesidad de proponer nuevos procedimientos y tecnologías para el tratamiento del agua [Klamerth *et al.*, 2009; De la Cruz *et al.*, 2012]. Estas tecnologías se utilizan con el propósito de eliminar completamente a todos esos compuestos persistentes que presentan propiedades tóxicas y que no son biodegradables. En particular, los procesos de oxidación avanzada son una atractiva propuesta para esta tarea [Klamerth *et al.*, 2010]. Estos procesos se distinguen por la generación de radicales hidróxido ( $\bullet\text{OH}$ ) que tienen un potencial estándar lo suficientemente alto para oxidar todos los compuestos orgánicos presentes en el agua [Homem y Santos, 2011].

### 1.5 Oxidación avanzada con dióxido de titanio.

La eliminación de contaminantes tóxicos que no son removidos por los métodos convencionales demandan el uso de técnicas no biológicas para su tratamiento. Dichas técnicas consisten principalmente en procesos de separación en otras fases (absorción) y de destrucción de contaminantes (oxidación y reducción). En particular, la oxidación puede llegar a la mineralización de los contaminantes a dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) [Andreozzi *et al.*, 1999; Joseph *et al.*, 2009].

La aplicación de los procesos de oxidación avanzada ha ganado un gran interés para la potabilización de agua porque ayudan a la remoción de materia orgánica. Algunos de los procesos más utilizados para este propósito son: ozonación, radiación ultravioleta. Procesos de oxidación avanzada con peróxido de hidrógeno en combinación con luz ultravioleta (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV), ozono con luz ultravioleta (O<sub>3</sub>/UV), peróxido de hidrógeno con ozono (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>) [Lamsal *et al.*, 2011].

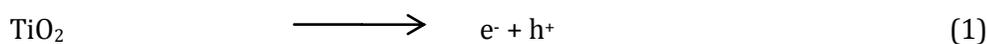
Generalmente, la elección del mejor sistema de tratamiento se basa en primera por razones económicas y, por otro lado, el impacto ambiental que puede tener el tratamiento en sí [Bolton *et al.*, 2011]. Los métodos basados en la mineralización de los contaminantes, dan una

solución completa al problema del abatimiento de los compuestos orgánicos. A diferencia de aquellos que consisten en el cambio de fase, la oxidación no necesita un método de disposición final. Por otro lado, una desventaja de estos sistemas es la alta demanda de la energía eléctrica en los ozonadores, lámparas UV, etc. Esto hace que la oxidación avanzada sea un proceso económicamente desventajoso [Klamerth *et al.*, 2009].

Sin embargo, el proceso de oxidación avanzada cuando se acopla a estos sistemas de alta demanda de energía puede llevarse a cabo con varias combinaciones de ozono, peróxido de hidrógeno, radiación ultravioleta y tratamientos fotocatalíticos. Este tratamiento permite mineralizar un muy amplio intervalo de contaminantes orgánicos e inorgánicos [Joseph *et al.*, 2009].

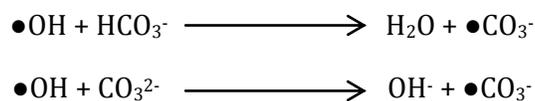
La oxidación avanzada consiste en la generación de radicales  $\bullet\text{OH}$ . Estos radicales son especies extremadamente reactivas y con gran potencial para oxidar moléculas orgánicas, aunque son poco selectivos [Andreozzi *et al.*, 1999; Homem y Santos, 2011]. La oxidación avanzada es altamente eficiente y acelera la oxidación y degradación de un amplio intervalo de compuestos orgánicos, los cuales son resistentes a los métodos convencionales de tratamiento de agua. El proceso se basa en la generación de radicales  $\bullet\text{OH}$ , los cuales oxidan a la materia orgánica y la convierte en el mejor de los casos en  $\text{CO}_2$  y agua.

La fotocatalisis consiste en la generación de radicales hidroxilo mediante una superficie de  $\text{TiO}_2$ , la cual al ser excitada por los rayos UV, genera pares electrón-hueco y dichos radicales. Éste paso es decisivo, ya que por una parte, los electrones permiten la reducción de algunos metales y de oxígeno disuelto. Por otro lado, los huecos son capaces de oxidar moléculas de agua e iones hidróxido adsorbidos en la superficie del catalizador.



Las reacciones de oxidación avanzada asistidas por un catalizador semiconductor requieren la presencia de tres componentes básicos: una superficie fotosensible, una fuente de fotones y un agente oxidante [Homem y Santos, 2011].

Como ya se mencionó, la generación de radicales  $\bullet\text{OH}$  es determinante para la oxidación de especies orgánicas. Además, los compuestos orgánicos pueden ser adsorbidos sobre la superficie del catalizador y pueden ser oxidados. Los radicales generados por la oxidación avanzada son rápidamente consumidos por iones como el carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) tal y como se indica a continuación.



Estas especies compiten con los contaminantes orgánicos y la degradación se ve seriamente afectada a causa de la interferencia de los iones carbonato. Además, la velocidad de degradación, así como el caso de la eficiencia disminuyen de manera dramática.



Como ya se discutió, las tecnologías de oxidación avanzada dependen de la generación de radicales hidroxilo. Dichos radicales pueden ser producidos de varias maneras: Electroquímicamente, sonoquímicamente, fotoquímicamente, fotocátalisis homogénea o heterogénea, en medio ácido o básico [Klameth *et al*, 2010].

El tiempo de contacto entre el fotocatalizador y el compuesto orgánico varía dependiendo del tipo de compuesto y su estabilidad. En una celda fotofenton, compuestos como el triclosán y la progesterona son degradados en 10 minutos en promedio, mientras que el isoproturon se degrada en 20 minutos aproximadamente; todo esto a temperatura ambiente. Sin embargo, en una celda de fotocátalisis con  $\text{TiO}_2$ , este tiempo varía dramáticamente [Klameth *et al*, 2009]. En la Tabla 6 se muestra como se degradan los micro contaminantes orgánicos por minuto, así como su comparación con un sistema fotofenton.

**Tabla 6.** Rapidez inicial de reacción para la degradación de micro contaminantes orgánicos. Comparación entre una celda fotofenton y una celda de fotocátalisis con  $\text{TiO}_2$  [Klameth *et al*, 2009].

Compuesto	$\text{TiO}_2$		Fotofenton	
	$r_0$ ( $\text{mgL}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$t_{30}$ (min)	$r_0$ ( $\text{mgL}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$t_{30}$ (min)
Acetaminofén	5.3	145	>10.7	10
Cafeina	3.4	113	>11.3	10
Antipiridina	3.6	>196	>10.8	10
Sulfometosaxol	4.1	145	>11.0	10
Antracina	1.7	>196	9.2	20
Isoproturon	3.6	113	10.9	33
Diclofenaco	7.1	60	>10.5	10

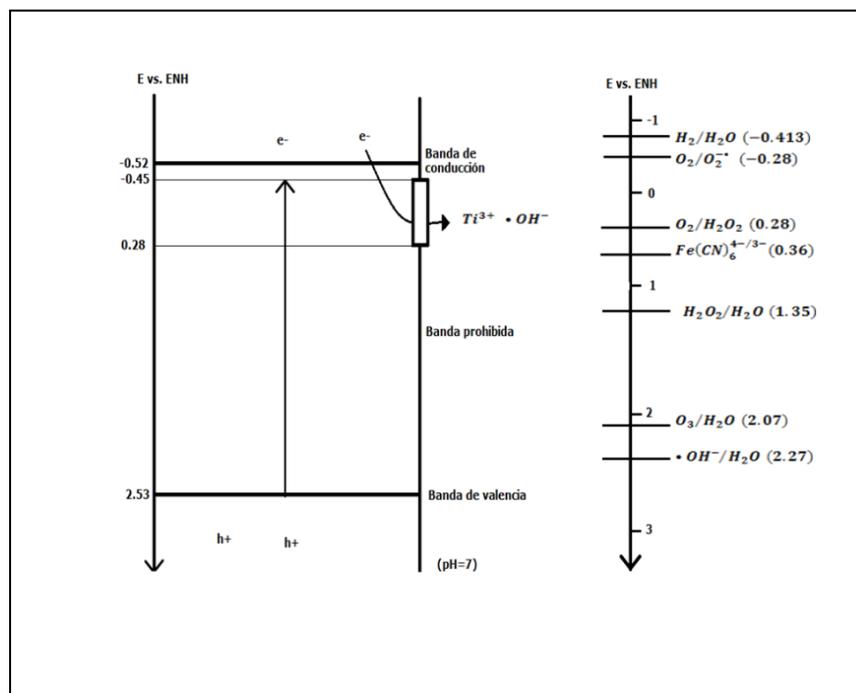
Compuesto	TiO <sub>2</sub>		Fotofenton	
Progesterona	2.5	145	9.9	20
Triclosán	2.0	60	8.8	20

### 1.6 Eliminación de micro contaminantes orgánicos con dióxido de titanio.

Al finalizar la década de 1960 el dióxido de titanio se utilizó para la conversión de la energía solar en energía eléctrica. Posteriormente, este semiconductor se introdujo al área de la fotocatalisis ambiental [Fujushima *et al.*, 2000].

Existen ventajas en el uso del dióxido de titanio como fotocatalizador entre las que se distinguen ser un material relativamente barato, químicamente estable, los huecos fotogenerados son altamente oxidantes, etc. Por otro lado, los electrones generados tienen un potencial suficiente para reducir oxígeno y producir radicales súper óxido.

Los radicales hidroxilo que se forman durante el proceso de oxidación avanzada, tienen un potencial de oxidación mayor con respecto a otros métodos de oxidación. Como se muestra en la Figura 2, Un electrón es excitado por la luz solar y genera un hueco. El hueco reacciona con el medio y genera radicales hidroxilo que tiene un potencial de oxidación de 2.53 V vs. ENH.



**Figura 2.** Diagrama sistemático de los potenciales redox para varios procesos que suceden en la superficie del catalizador [Fujushima *et al.*, 2000].

El uso del dióxido de titanio en sistemas de fotocatalisis, además de ser una técnica inocua, ha mostrado ser un método eficiente para la degradación de compuestos orgánicos [Xu *et al.*, 2009; Shon *et al.*, 2005]. También se ha utilizado para la degradación de micro contaminantes como el metalocloro, que es un compuesto que pertenece a las cloramidas, con remoción de hasta el 52% (Tabla 7) [Sakkas *et al.*, 2004]. Algunos avances en el campo indican que la eliminación de contaminantes por este método ofrece ventajas con respecto a la oxidación avanzada ya conocida y puede tener aplicaciones a los sistemas de agua contaminada [Sakkas *et al.*, 2004; Shon *et al.*, 2005].

**Tabla 7.** Porcentaje de remoción de algunos micro contaminantes orgánicos con dióxido de titanio inmovilizado.

Contaminante	Tiempo de contacto (min)	Remoción (%)	Referencia
Diclofenaco	30	90	Miranda <i>et al.</i> , 2010
Triclosán	60	75	Klamerth <i>et al.</i> , 2009
Cafeína	45	100	Klamerth <i>et al.</i> , 2009
Sulfometoxasol	145	50	Klamerth <i>et al.</i> , 2009
Antipireno	196	50	Klamerth <i>et al.</i> , 2009
Progesterona	100	90	Klamerth <i>et al.</i> , 2009
Antrazina	30	90	Klamerth <i>et al.</i> , 2009
Acetaminofen	66	90	Miranda <i>et al.</i> , 2010
Carbamazepina	41	90	Miranda <i>et al.</i> , 2010
Metolacloro	52	60	Sakkas <i>et al.</i> , 2004

Aunque en el área de la fotocatalisis el dióxido de titanio ha mostrado buenos resultados (mineralización de los compuestos orgánicos, cortos tiempos de contacto) [Agrios y Pichat, 2006], existen muy pocos reportes en la literatura que hagan referencia al uso de este catalizador para la degradación de la materia orgánica del agua tratada y potable [Muñoz *et al.*, 2005; Santos y Homem, 2011; Klamerth *et al.*, 2010]. Por lo mismo, hay muy pocas publicaciones que indiquen el desarrollo de reactores aplicables para el tratamiento de este tipo de agua [Xu *et al.*, 2009].

El mecanismo empieza cuando el semiconductor es excitado por la radiación UV de energía igual o mayor a la de la banda prohibida (3.2 eV para anatasa y 3.0 eV para rutilo). Los dos tipos de dióxido de titanio adsorben luz UV. Esto crea electrones libres en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia [Joseph *et al.*, 2009].

La interfase entre el semiconductor y la disolución acuosa genera un campo eléctrico que separa a los par electrón/hueco. Entonces los huecos pueden salir a la superficie que se mantuvo iluminada del TiO<sub>2</sub>. Mientras esto pasa, los electrones migran a la superficie del semiconductor. Los pasos de la catálisis son los siguientes [Joseph *et al.*, 2009]:

1. Transporte de los reactantes del fluido a la superficie.
2. Adsorción de los reactantes.
3. Reacción en la fase adsorbida.
4. Desorción de productos.
5. Remoción de los productos de la interfase.

El desempeño del proceso de fotocatalisis es afectado por varios factores entre los que destacan: La concentración del catalizador, la longitud de onda, La intensidad de la radiación, el pH y la matriz a estudiar [Homem y Santos, 2011]. Debido a que los huecos y electrones necesarios para la oxidación avanzada se generan por la radiación de la luz incidente, la intensidad de la luz es un factor de suprema importancia en la fotocatalisis [Xu *et al.*, 2009]. La aplicación de luz adecuada, promueve la generación de especies fuertemente oxidantes (radicales  $\bullet\text{OH}$  y super óxidos  $\text{O}_2^-$ ) en la superficie del semiconductor. Además, el dióxido de titanio tiene la ventaja de que la luz incidente es suficiente para generar dichas especies oxidantes a baja temperatura, con un consumo de energía bajo y por lo tanto a bajo costo [Sakkas *et al.*, 2004].

Por otro lado, el reducir la velocidad de recombinación de las cargas fotogeneradas es esencial ya que estas son la base de la actividad fotocatalítica. Esto puede ser evitado disminuyendo los defectos superficiales del catalizador [Agrios y Pichat, 2006]. El control de la superficie del catalizador garantiza que el comportamiento de algunas propiedades (electroquímica, óptica, propiedades redox y semiconductoras) sean únicas a lo largo de toda la interfase que hay entre el catalizador y el agua a tratar. Estas características son muy favorables para la mayoría de las aplicaciones como soportes catalíticos, materiales electrónicos y dispositivos ópticos [Alapi *et al.*, 2006]. El dióxido de titanio se presenta en tres estructuras cristalinas: anatasa (tetragonal), rutilo (tetragonal) y brokita (ortorrómbico) [Senthilkumar *et al.*, 2010].

Cuando el dióxido de titanio se utiliza para degradar materia orgánica del agua, éste se encuentra sumergido completamente en el líquido. En el caso del agua de rechazo de un sistema de nanofiltración, hay una gran cantidad de compuestos que dan color y turbiedad al agua. La presencia de dichos contaminantes impide que la radiación de la luz que se busca incidir en el catalizador llegue de manera adecuada y entonces afecta el rendimiento de la reacción [Xu *et al.*, 2009]. Debido a que el dióxido de titanio generalmente se utiliza en forma de polvo, las partículas son un obstáculo para la luz incidente. Además, el polvo incidente es muy fino y se convierte en una gran desventaja puesto que los procesos de separación traen consigo un alto costo [Homem y Santos, 2011].

El desarrollo de un sistema de catalizador inmovilizado como el que se propone en este trabajo, puede ofrecer grandes ventajas sobre los reactores heterogéneos ya diseñados de acuerdo a lo establecido por Sakkas *et al.*, 2004 y Homem y Santos, 2011.

- 1) No hay requerimiento de un paso de filtración o separación.
- 2) Las capas finas son fácilmente aplicables y configurables para sistemas de flujo continuo.
- 3) Al ser una capa fina fuertemente adherida al sustrato, el catalizador no se sedimenta como lo hacen los catalizadores convencionales.
- 4) El catalizador puede polarizarse eléctricamente.

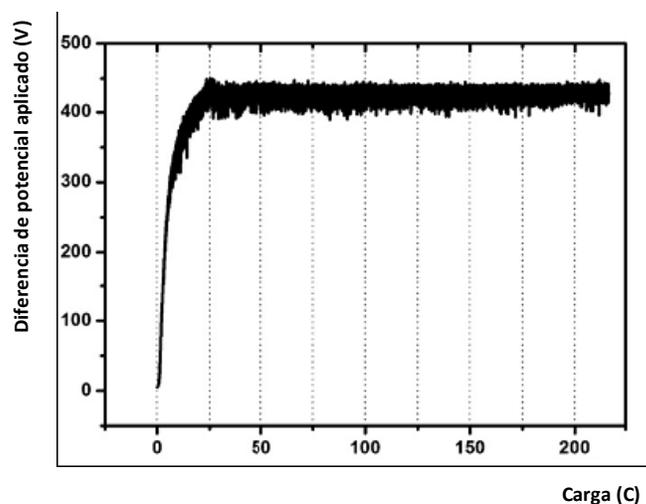
## 1.7 Obtención de placas finas.

La anodización de titanio es una técnica poderosa para generar óxidos fotoactivos fuertemente adheridos al sustrato metálico.

La creación de películas de  $\text{TiO}_2$  por medio de la anodización es un caso especial de tratamiento superficial mediante oxidación electroquímica. La anodización del titanio permite generar óxidos fotoactivos que se encuentran fuertemente adheridos a su sustrato metálico. Con esta técnica se obtienen diferentes dióxidos de colores que recubren al titanio con óxidos que van desde los dorados, pasan por varios colores más hasta llegar al negro mate. Los colores obtenidos del recubrimiento dependen en gran parte del electrolito escogido para la anodización, el potencial de oxidación aplicado y la concentración del electrolito [Schultze *et al.*, 2005; Diamanti *et al.*, 2011].

El procedimiento común para la anodización de titanio es realizado en condiciones estacionarias bajo una corriente constante y con un potencial controlado [Yu *et al.*, 2008]. Esta anodización se caracteriza por un sobrepotencial anódico alto y catódico bajo. Existen muchos informes de óxido de titanio en estructura porosa hechos con diferentes medios ácidos tales como el ácido fluorhídrico (HF) y otro tipo de soluciones ácidas en presencia o ausencia de ácido fluorhídrico. El control de los parámetros de anodización permite obtener una serie de estructuras en la superficie del metal tales como nanotubos en forma de conos, matrices de nanotubos altamente ordenadas, arreglos de nanotubos entre otros [De Souza *et al.*, 2011].

El mecanismo de oxidación del titanio se muestra en una curva de anodización galvanostática en ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) en la Figura 3. Esta curva puede dividirse en dos regiones: la primera región está caracterizada por un crecimiento lineal debido al rápido cambio de la superficie del titanio y la segunda es un conjunto de valores que están alrededor de un valor promedio formando una meseta como resultado del proceso de rompimiento que promueve la destrucción local de la película formada. Fuera de esta información, el mecanismo de la formación de la superficie pasiva del titanio no se conoce en su totalidad [Lisenbigler *et al.*, 1995].



**Figura 3.** Curva de anodización galvanostática típica para titanio en ácido fosfórico. Medio: 0.3 M de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $t=20^\circ\text{C}$ ,  $j=20\text{mA}/\text{cm}^2$  [De Souza *et al.*, 2011].

La superficie de óxido de titanio ha sido ampliamente estudiada desde su descubrimiento en 1972, cuando se utilizó como fotocatalizador en la reacción de electrólisis. La mayoría de los estudios están enfocados en la estructura termodinámicamente más estable,  $\text{TiO}_2$  (110). Los otros tipos de estructura (011) son casi tan importantes como la primera, sin embargo son menos estudiadas. En el ejemplo de (110), que es la anatasa la estructura termina en un enlace  $\text{Ti}=\text{O}$  lo cual le da propiedades foto catalíticas. Los óxidos de titanio son biocompatibles y amigables con el ambiente, químicamente inertes, no tóxicos, térmicamente estables, biológicamente inertes y pueden fácilmente ser introducidos en productos alimenticios y farmacéuticos [Bokhimi *et al.*, 2002].

El dióxido de titanio  $\text{TiO}_2$  existe en tres formas cristalinas: anatasa, rutilo y brokita. De éstas el rutilo es la estructura más estable en condiciones normales, sin embargo, a altas presiones las otras dos fases suele favorecer su estabilidad [Sankapal *et al.*, 2004], es insoluble en agua, ácidos orgánicos, álcalis diluidos y en la mayoría de los ácidos inorgánicos excepto el ácido sulfúrico y clorhídrico concentrados y calientes.

Durante el fenómeno de anodización galvanostática, el fenómeno de arco eléctrico aparece y trae como consecuencia formación de óxidos semi cristalinos cuya estructura depende directamente de las condiciones de la celda electrolítica, el potencial de oxidación aplicado y el tiempo de reacción [Diamanti *et al.*, 2011].

Dependiendo de las condiciones de anodización, el dióxido de titanio puede presentarse en forma amorfa o en dos de sus formas cristalinas (anatasa y rutilo). El rutilo se presenta principalmente a bajos potenciales. Cuando el potencial de oxidación aumenta ( $<70$  V), se empieza a dar una mezcla de las dos formas cristalinas y mientras el potencial es mayor ( $>100$  V), la concentración de la anatasa aumenta [Bestetti *et al.*, 2007].

Por otro lado, la morfología de las superficies obtenidas con las técnicas de anodización cambia dependiendo las condiciones de la síntesis. Los factores más importantes a variar son la composición y la concentración del electrolito y los potenciales aplicados. Generalmente, En el caso de las placas sintetizadas a bajos potenciales y altas concentraciones de ácidos se obtienen superficies muy homogéneas y lisas (Carrera, 1996). Y por otro lado, aquellos catalizadores obtenidos con altos potenciales y bajas concentraciones de electrolito generan superficies con poros.

El dióxido de titanio genera gran interés por su importancia en aplicaciones como: purificación en el ambiente, purificación foto inducida de agua, celdas solares, etc. Además se ocupa como pigmento, sensor de gases, anticorrosivo, entre otros [Mardare y Rusu, 2000]. Las propiedades de la superficie sintetizada (color, grosor, actividad catalítica, adherencia, etc) varían directamente con la disposición de los átomos en cada fase de óxido de titanio. El semiconductor puede ser obtenido por varios métodos tales como la depositación por vapor, métodos de sol-gel [Macak *et al.*, 2008], entre otros, aunque una técnica que permite un mejor control en la depositación de óxidos sobre las superficies de metales es la anodización ya que pueden controlarse las propiedades de la cubierta y se obtienen películas delgadas de sólo algunas centésimas de milímetro de grosor.

Finalmente el dióxido de titanio se emplea como un fotocatalizador en la catálisis heterogénea, especialmente en el desarrollo de la oxidación avanzada. Este catalizador aprovecha la energía que toma de la luz UV y oxida los compuestos orgánicos presentes en el agua residual y el aire. Actualmente el dióxido de titanio se utiliza en forma de polvo lo que trae problemas de filtración o decantación final. El dióxido de titanio en forma de placas tiene

la capacidad para solucionar el problema ya descrito [Diamanti *et al.*, 2011]. Sin embargo, los trabajos orientados hacia la evaluación de la capacidad catalítica tienen la desventaja de utilizar agua simulada de la corriente de rechazo de un sistema de nanofiltración. Ante este problema, en este trabajo se evaluó la eficiencia de un catalizador en forma de placas finas frente a un sistema real del rechazo de un sistema de NF por membranas colocado en el manantial de Cerro Colorado en Tula Hidalgo.

## 2. OBJETIVOS.

---

### 2.1 General

Determinar la eficiencia de un fotocatalizador heterogéneo de dióxido de titanio sintetizado mediante la técnica de anodización, en la degradación de micro contaminantes orgánicos presentes en el agua de rechazo de un sistema de nanofiltración.

### 2.2 Particulares.

- Sintetizar catalizadores heterogéneos de dióxido de titanio en forma de capas finas.
- Evaluar la efectividad de los diferentes catalizadores sintetizados en la oxidación de azul de metileno.
- Caracterizar la superficie del catalizador elegido para la oxidación de micro contaminantes orgánicos.
- Determinar el área activa del catalizador elegido a través de una técnica electroquímica.
- Evaluar la efectividad del dióxido de titanio como catalizador para eliminar micro contaminantes orgánicos mediante oxidación avanzada.

### 2.3 Hipótesis

El catalizador de dióxido de titanio en la presentación de placas finas es capaz de degradar a los micro contaminantes orgánicos y la materia orgánica presentes en el rechazo de un sistema de membranas de nanofiltración.

### 2.4 Alcances

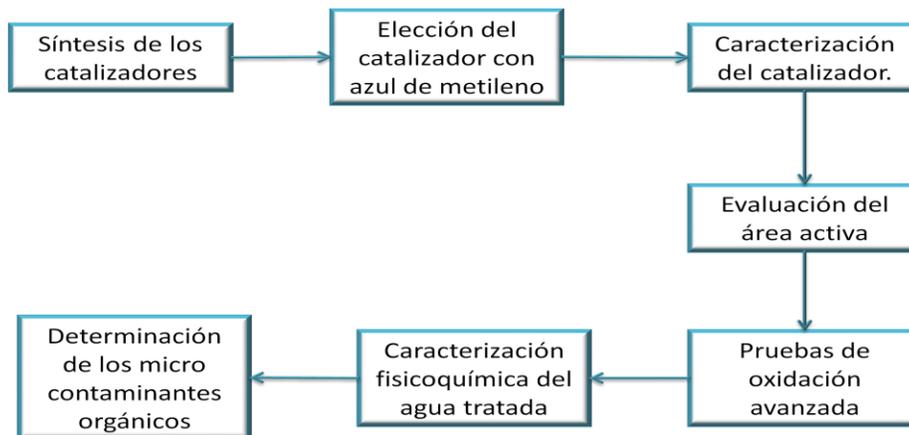
- La capacidad catalítica de cada uno de los catalizadores sintetizados se evaluará usando el colorante azul de metileno. Posteriormente se elegirá el que presente el mejor comportamiento.
- Para las pruebas de oxidación avanzada se utilizará agua de rechazo de un sistema de nanofiltración que opera tratando agua del manantial en el Valle de Tula, en el estado de Hidalgo.

- Sólo Se determinará la remoción por oxidación catalítica de los compuestos: ácido salicílico, gemfibrozil, naproxeno, ibuprofeno, diclofenaco; detectados en el manantial de Cerro Colorado en Tula, Hidalgo [Chávez *et al.*, 2011].

### 3. METODOLOGÍA

---

En este capítulo se describe el desarrollo experimental para alcanzar los objetivos planteados. En primer lugar se presenta el método de síntesis del catalizador que se llevó a cabo con la técnica de anodización. Posteriormente, en la segunda etapa se presenta la caracterización del catalizador que se llevó a cabo con microscopía electrónica de barrido. También se muestra la ubicación del manantial de Cerro Colorado en donde se realizaron los muestreos del agua de rechazo de un sistema de nanofiltración. Así mismo, se describe la metodología para caracterizar el agua de rechazo del manantial tanto fisicoquímica como con respecto a los micro contaminantes orgánicos. Por último, se describe la técnica con la que se realizó la oxidación avanzada, así como la determinación de la adsorción de técnicas y métodos por los que se llevó a cabo la cuantificación de los parámetros de calidad del agua. Los pasos se resumen en la Figura 4.



**Figura 4.** Procedimiento experimental para el estudio de la oxidación avanzada de micro contaminantes orgánicos con dióxido de titanio en capas finas.

#### 3.1 Síntesis del catalizador.

La mayoría de los estudios en el campo de la oxidación con dióxido de titanio se enfocan en el uso de pequeñas partículas de catalizador pobremente inmovilizadas que representan un problema al momento de separar al catalizador del medio a tratar. Crear capas finas sobre el metal (titanio) con la anodización puede favorecer a una adhesión mucho más fuerte al sustrato [Diamanti *et al.*, 2011].

La anodización del titanio es un caso especial de tratamiento superficial mediante oxidación electroquímica. Bajo esta técnica se obtienen una cantidad de productos que recubren al titanio con óxidos que van desde los colores dorados, pasan por varios colores más hasta llegar al negro mate. Los colores obtenidos del recubrimiento dependen en gran parte del electrolito escogido para la anodización, generalmente se ocupa ácido sulfúrico o ácido fosfórico [Yu *et al.*, 2008].

La síntesis del catalizador se llevó a cabo basándose en tres metodologías diferentes de la literatura (Diamanti, *et al.*, 2011, Brunella, *et al.*, 2007 y Carrera Sánchez, 1996) para la obtención de un recubrimiento de óxido de titanio en su forma anatasa. Por una parte se escogió el método propuesto por Carrera Sánchez, 1996. Esta forma de síntesis comprende potenciales bajos, pero concentraciones de electrolito alta que permiten obtener superficies lisas con pocas imperfecciones. Por otro lado, la forma de síntesis propuesta por Diamanti *et al.*, 2011 y Brunella *et al.*, 2007 es emplear concentraciones de electrolitos más bajas y potenciales de oxidación altos. Los potenciales altos tienen una influencia en la velocidad de crecimiento del óxido de titanio obteniendo como dióxido de titanio en forma cristalina y eliminando en cierta medida la aparición de óxidos amorfos. Sin embargo, las capas de óxido son menos homogéneas y con defectos como poros y fracturas [Diamant *et al.*, 2007].

El proceso de anodización, como se muestra en la Figura 5, se inició con la remoción del óxido de titanio de la superficie de la placa generado por la exposición de la placa de titanio a la humedad del ambiente. Proceso que se realizó lijando la superficie con limas (número 320) para agua de carburo de silicio. Posteriormente, se hizo un lavado con acetona grado técnico con la finalidad de eliminar la presencia de grasa que impidiera la buena formación del óxido de titanio.

Una vez el electrodo estuvo limpio, se conectó a una fuente de poder (marca B&K precision) de potenciales de salida de 0 a 100 V y de 100 a 200 V con intervalo de intensidad de corriente desde 0 a 2 A (Figura 6). Por un lado, el titanio limpio se conecta al ánodo de la fuente. Y por otro lado, al cátodo de la fuente se conectó otra placa de titanio del mismo tamaño que el ánodo (esta no sufre cambios).

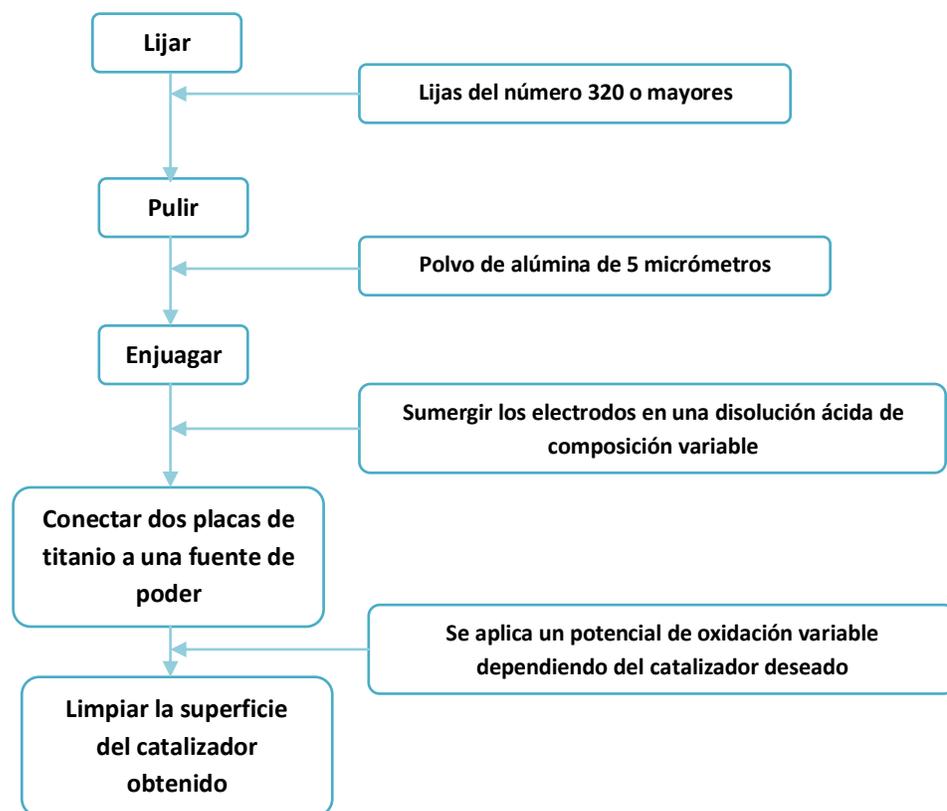


Figura 5. Proceso de síntesis del dióxido de titanio en placas finas.

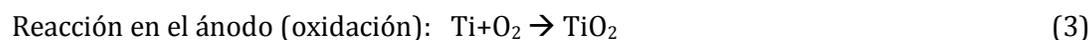
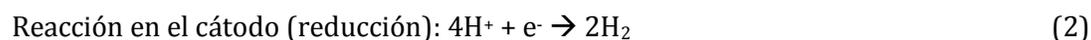
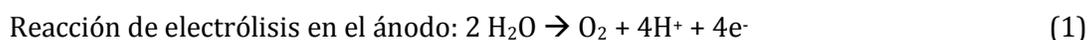
Pasado el tiempo fijado (30 minutos para potenciales bajos y 2 minutos para potenciales altos), se desconectaron los electrodos y el ánodo se enjuagó con agua destilada para remover posibles sales que limitaron la oxidación.

Para las pruebas electroquímicas se anodizaron placas con un área de 1 cm<sup>2</sup>, mientras que para las pruebas de oxidación avanzada se anodizaron placas de 5 cm de ancho por 15 cm de largo para alcanzar una dosis de 1cm<sup>2</sup> por cada mililitro de agua.

### 3.1.1 Catalizador de bajo potencial

Las dos placas de titanio limpias y conectadas a la fuente de poder se sumergieron en una disolución amortiguadora de fosfatos a pH = 7 con una concentración de 10%. Las sustancias fueron marca SIGMA-ALDRICH de grado analítico.

Las reacciones que toman parte en la superficie del titanio se presentan a continuación:



**Figura 6.** Fuente de poder B&K precision utilizada para la anodización.

La fuente de poder se calibró a los diferentes potenciales requeridos (5, 10, 15, 20 y 30 V) [Carrera, 1996]. Posteriormente, en el ánodo se conectó la placa de titanio limpia y en el cátodo se conectó una placa también de titanio de área similar a la del ánodo. Ambas placas se

sumergieron en la disolución amortiguadora previamente descrita. El potencial seleccionado (5, 10, 15, 20 y 30V) se aplicó durante 10 minutos. Cuando el tiempo de reacción finalizó, se retiró el ánodo de la disolución y se enjuagó con agua destilada.

### 3.1.2 Catalizador de alto potencial

Los catalizadores de alto voltaje se anodizaron por la técnica de oxidación anódica de plasma. Recientemente, procedimientos nuevos de anodización permiten obtener catalizadores con una gran área activa. La depositación de anodización por chispa es un proceso donde generalmente se ocupan ácido sulfúrico, fosfórico y combinaciones de ellos. Esta técnica permite obtener estructuras cristalinas de dióxido de titanio. Esta forma de sintetizar ha permitido obtener placas finas planas y homogéneas, nano tubos, estructuras porosas, entre otras. Sin embargo, lo más importante es que esta técnica evita la formación de óxidos amorfos y favorece la formación de la estructura anatasa que a diferencia de los óxidos amorfos, tiene actividad foto catalítica [Diamanti *et al.*, 2011].

Los pasos para la anodización por chispa son básicamente los mismos que se utilizaron para la anodización de bajo potencial y establecidos en la sección 3.1. Sin embargo, el mecanismo de reacción para esta nueva forma de anodizado es completamente diferente y se ilustra en el anexo 2.

Así, se sintetizaron dos diferentes clases de catalizadores (marcados como B y C), diferenciados entre sí por la solución electrolítica y por el tratamiento posterior aplicado al anodizado. El procedimiento se basó en los propuestos por Brunella, *et al.*, 2007 y Diamanti, *et al.*, 2011. Para el catalizador B se utilizó un baño electrolítico de ácido sulfúrico (0.5 M), mientras que para el catalizador C se utilizó un baño electrolítico de una combinación de ácido sulfúrico (0.5 M) y ácido fosfórico (0.25 M). Los catalizadores sintetizados se resumen en la Tabla 8.

**Tabla 8.** Catalizadores sintetizados.

Catalizador	Solución electrolítica	Voltaje	Tratamiento Térmico posterior a la anodización
A	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (10%)	10V	No
1 B	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.5M)	90V	No
2 B	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.5M)	100V	No
3 B	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.5M)	120V	No
1 C	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.5M) + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (0.25M)	90V	400°C /5h
2 C	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.5M) + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (0.25M)	100V	400°C /5h
3 C	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.5M) + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (0.25M)	120V	400°C /5h

### 3.2 Obtención del agua de rechazo del sistema de membranas de nanofiltración de Cerro Colorado

Fue necesario hacer muestreos en el área de estudio con la finalidad de conocer las características fisicoquímicas, así como determinar la cantidad de micro contaminantes orgánicos presentes en el agua de rechazo de las membranas de NF.

Dichos muestreos se llevaron a cabo en un manantial situado en Cerro Colorado. El manantial se encuentra en el municipio de Tlahuelilpan perteneciente al estado de Hidalgo (Figura 7).

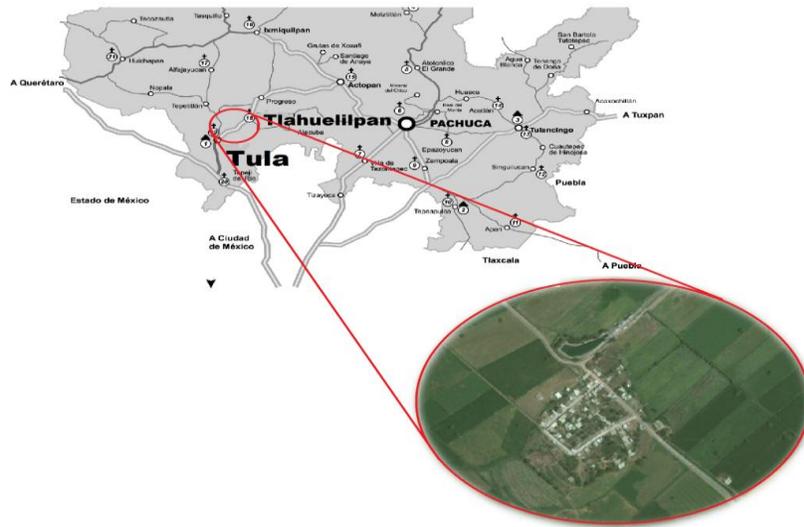


Figura 7. Ubicación del manantial de Cerro Colorado.

En el manantial se instaló una planta piloto de membranas de nanofiltración de donde se generaron tres calidades de agua: manantial, permeado y rechazo.

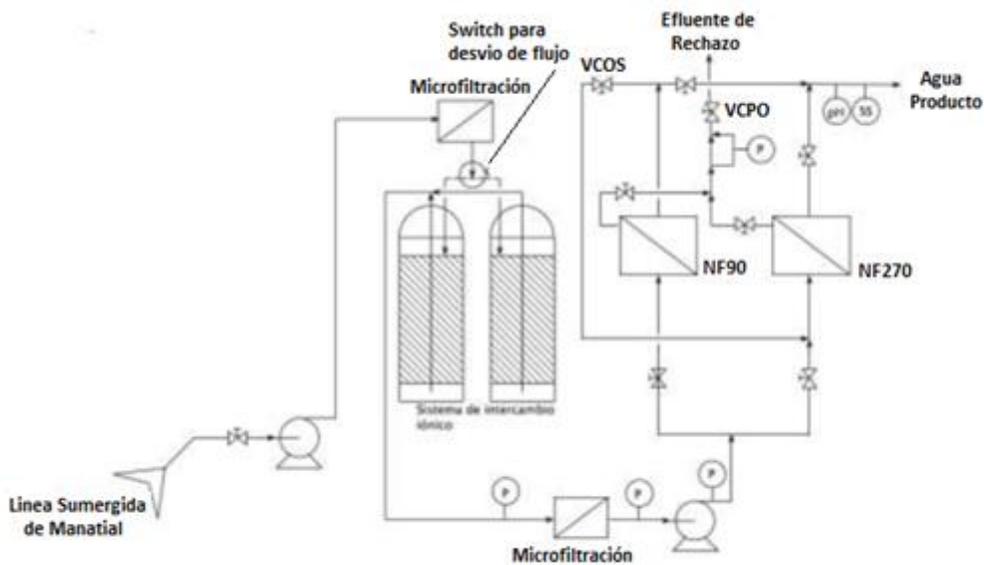
### 3.3 Esquema de nanofiltración.

El módulo de nanofiltración consistió en entradas tubulares para membranas tipo espiral. Las membranas instaladas fueron una NF270 y una NF90 cuyas características físicas y químicas se encuentran en la Tabla 9. El módulo está configurado para trabajar tanto en serie como en paralelo, a través de un juego de válvulas donde se adecuó dicha configuración para la operación deseada. En el panel frontal se instalaron dos sensores para medir en tiempo real el pH, así como los sólidos disueltos totales. La planta piloto tiene un diseño para un gasto máximo de 11.4 m<sup>3</sup>/d.

Para garantizar la funcionalidad del sistema, se contó con un tanque de alimentación, así como dos bombas que permitían las presiones necesarias para mantener en buen funcionamiento

las membranas, una válvula de control de presión, además de manómetros para determinar la presión prefiltros, postfiltros, presión de descarga de la bomba y presión postmembrana.

Además, se contó con un sistema de ablandamiento por intercambio iónico como pretratamiento al módulo de nanofiltración en la operación del sitio de manantial. Esta decisión se tomó por representar un proceso más práctico que la remoción con cal. En la Figura 8 se representa el diagrama completo de funcionamiento del módulo de membranas de nanofiltración con el sistema de ablandamiento con resinas de intercambio acoplado.



**Figura 8.** Diagrama de flujo de proceso (DFP) de la planta piloto en Cerro Colorado.

En la Figura 9 se ilustra el módulo de filtración, así como el de ablandamiento y la bomba de alimentación. El sistema de suavizado se compone de tanques azules que constan de 30,000 granos de resina de intercambio iónico para llevar a cabo la reducción de la dureza del agua y evitar la incrustación de las membranas.



Figura 9. Módulo de membranas de nanofiltración instalado en el manantial de Cerro Colorado.

Tabla 9. Características físicas y químicas de la membrana espiral NF-270.

Membrana	Composición	Masa molar de corte.	Temperatura de operación (°C).	Presión máxima de operación (Bar).	pH de operación	Potencial zeta (pH=8) (mV).	Ángulo de contacto (agua destilada) (°).	Área de transporte (m <sup>2</sup> ).
NF-270 (DOW-Filmtec)	Poliamida de películas finas.	170-200	<45	41	2-11	-24.7	29	7.6

En cada muestreo se obtuvieron 120 litros aproximadamente de agua de rechazo de la membrana ya descrita con una presión de 120 Kpa que permitió obtener un 40% del flujo de rechazo con respecto al flujo influente. Este volumen fue almacenado y transportado hasta el laboratorio del edificio 5 del instituto de ingeniería. En el laboratorio, la muestra se almacenó en un cuarto frío a 4 °C hasta el momento en que se realizaron las pruebas fisicoquímicas y la determinación de micro contaminantes orgánicos.

Debido a que la concentración de micro contaminantes orgánicos en el agua del rechazo de las membranas era muy baja para ser evaluada [Chavez *et al.*, 2011], esta se fortificó con una serie de estándares. Se tomaron muestras de agua de rechazo de 120 litros a las cuales se les agregaron volúmenes precisos a cada una para alcanzar concentraciones a las cuales pueden ser detectados por la técnica propuesta por Gibson *et al.*, 2007. Las concentraciones alcanzadas se exponen en la Tabla 10.

**Tabla 10.** Concentración de micro contaminantes orgánicos elegidos para el estudio.

Compuesto	Concentración final obtenida en el rechazo (ng/L)	Cantidad agregada a 120 L de agua (µL)
Ibuprofeno	1000	120
Ácido salicílico	1000	120
Gemfibrozil	500	60
Naproxeno	2000	240
Diclofenaco	2000	240

### 3.4 Parámetros fisicoquímicos.

El agua de rechazo de la planta piloto del manantial se caracterizó según los parámetros fisicoquímicos presentes en la Tabla 11. Los parámetros fueron elegidos debido a que están considerados en la norma de calidad del agua potable NOM127-SSA1-1994.

En la misma Tabla se detalla el modo de preservación de las muestras, el tiempo máximo de análisis de las mismas, así como los parámetros determinados y las técnicas utilizadas, las cuales aplicaron para todas las muestras tomadas a lo largo del proyecto. La técnica de determinación de micro contaminantes orgánicos se detalla en las secciones posteriores. En el caso de la técnica de carbono orgánico total (COT) el método estándar utilizado fue el correspondiente a la técnica colorimétrica de Hach, de manera adicional, los valores fueron corroborados y en su caso corregidos por los obtenidos mediante la técnica de determinación de COT y carbono inorgánico a través de un analizador de carbono Shimadzu TOC5050. Los resultados iniciales de la caracterización así como las acciones que se tomaron se presentan en la sección de resultados.

**Tabla 11.** Parámetros fisicoquímicos medidos en el agua del rechazo de la planta de nanofiltración de Cerro Colorado.

Parámetro	Unidad	Método	Preservación	Tiempo máximo de almacenamiento	Equipo
UV 254 A	-	Standard Methods, APHA <i>et al.</i> , 2005, 5910 B	refrigeración a <4°C.	24 h.	Espectrofotómetro HACH, DR5000
COT	mg/L	Water Analysis Handbook, HACH, Método 10129	refrigeración a <4°C, preservación con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a	28 días	Espectrofotómetro HACH, DR5000

Parámetro	Unidad	Método	Preservación	Tiempo máximo de almacenamiento	Equipo
			pH<2		
<b>SDT</b>	mg/L	Standard Methods, APHA <i>et al.</i> , 2005, 2540 C	refrigeración a <4°C	7 días	
<b>Conductividad</b>	µS/L	Standard Methods, APHA <i>et al.</i> , 2005, 2510 A	analizado en sitio	-	Potenciómetro HACH, sensION2
<b>pH</b>	-	Standard Methods, APHA <i>et al.</i> , 2005, 4500- H+B	analizado en sitio	-	Potenciómetro HACH, sensION2
<b>Alcalinidad</b>	mg CaCO <sub>3</sub> /L	Standard Methods, APHA <i>et al.</i> , 2005, 2320 B	refrigeración a <4°C	< 14 días	
<b>Micro contaminantes orgánicos.</b>	ng/L	Técnica propuesta por Gibson <i>et al.</i> , 2007	refrigeración a <4°C	14 días	Cromatógrafo de Gases acoplado a detector selectivo de masas

### 3.5 Cuantificación de micro contaminantes orgánicos.

Para el agua de rechazo de las membranas de nanofiltración y la tratada con la oxidación avanzada, se determinaron micro contaminantes orgánicos. Para esta se utilizó la extracción en fase sólida, elusión selectiva, derivatización y análisis con cromatografía de gases y espectrometría de masas propuesta por Gibson *et al.* 1996. Los micro contaminantes son separados en dos fases, la fenólica (para los nonilfenoles, bisfenol A, triclosán, butilbencil ftalato y estrona) y la ácida (para el ibuprofeno, ácido salicílico, el gemfibrozil, el naproxeno y el diclofenaco). Los pasos de esta técnica se describen a continuación:

- Las muestras, de 2L (la cantidad puede variar por muestra) cada una, se acidificaron con ácido sulfúrico hasta pH≈2.
- Se agregaron 4-n-nonilfenol, bisfenol-A deuterado, ketoprofeno, estrona deuterada y 10,11-dihidrocarbamazepina como estándares de recuperación.

- c) Se realizó un filtrado en cartuchos HLB Oasis® usando un vacío suave (Figura 10).
- d) Se lavaron los cartuchos con agua HPLC y se dejaron secar por 30 minutos manteniendo el vacío.
- e) Se extrajo la fracción de ácida mediante elución con una solución buffer de bicarbonato de sodio en acetona (0.1M).
- f) Se extrajeron la fracción fenólica y de disruptores endócrinos con otra elución de acetona que incluyó dicha fracción.
- g) Se evaporaron las muestras hasta  $1,5 \pm 0,5$  ml.



**Figura 10.** Filtrado de muestras de agua del proceso de extracción de compuestos orgánicos por cartuchos Oasis® HLB.

Posteriormente para la fracción ácida.

- a) Se adicionaron 30  $\mu$ l de ácido sulfúrico y se agitó.

- b) Se Añadieron 2 ml de acetato de etilo grado HPLC y agitaron a 400 rpm por 5 minutos.
- c) Se centrifugó y extrajo la fase orgánica.
- d) Se evaporó la fase orgánica hasta un volumen de  $1,5\pm 0,5$  ml y se usó sulfato de sodio anhidro para secar la muestra. Tras extraer la fase líquida, se lavaron dos veces los cristales de sulfato con 300  $\mu$ l de acetato de etilo.
- e) Se evaporaron las muestras hasta 250  $\mu$ l y se agregó ácido clofíbrico como estándar interno.
- f) Posteriormente, se evaporaron hasta la sequedad las muestras y un estándar preparado con todos los compuestos ácidos.
- g) La derivatización se llevó a cabo adicionando 25  $\mu$ l de acetato de etilo HPLC y 25  $\mu$ l de el agente derivatizante MTBSTFA y se calentó a 60°C durante 30 minutos.

Para la fracción fenólica (Triclosán, mezcla de nonilfenoles, bisfenol-A BuBeF, DEHF, estrona, estradiol) por su parte:

- a) Se adicionaron sulfato de sodio anhidro para secar la muestra. Tras extraer la fase líquida, los cristales de sulfato de sodio se agregaron para la deshidratación de la muestra, y se llevaron a cabo dos extracciones sucesivas usando 300  $\mu$ l de acetato de etilo.
- b) Se evaporaron las muestras hasta 250  $\mu$ l y se agregaron los estándares internos (4-n-nonilfenol deuterado, dietilhexil ftalato deuterado y Estradiol deuterado).
- c) Después, se evaporaron las muestras y el estándar hasta la sequedad y la derivatización se llevó a cabo adicionando 15  $\mu$ l de piridina y 35  $\mu$ l del agente derivatizante BSTFA y se calentó a 60°C durante 30 minutos.

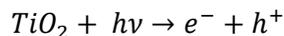
Una vez concluida la preparación de ambas fases, las muestras se pasaron por el cromatógrafo para ser detectadas a través de la espectrometría de masas y se cuantifican los compuestos orgánicos mediante el uso de un estándar interno.

### 3.6 Pruebas iniciales de oxidación avanzada.

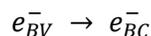
La oxidación química consiste en la mineralización de los contaminantes a dióxido de carbono o de la transformación de los mismos a productos menos peligrosos [Andreozzi *et al.*, 1999].

La oxidación avanzada ha mostrado ser adecuada para la degradación de contaminantes. Estos catalizadores necesitan una gran cantidad de energía como la que ofrecen las lámparas de luz UV. Los procesos de oxidación avanzada se basan en la generación de especies transitorias altamente reactivas ( $H_2O_2$ ,  $\bullet OH$ ,  $O_2^{\bullet -}$ ,  $O_3$ ). La catálisis heterogénea se lleva a cabo con semiconductores tales como el  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CdS$ ,  $GaP$ ,  $ZnS$ . El mecanismo de oxidación de materia orgánica por un catalizador de dióxido de titanio responde a las siguientes reacciones [Andreozzi *et al.*, 1999; Chong *et al.*, 2010].

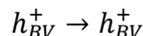
Foto excitación:



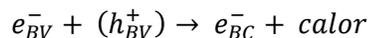
Acarreadores de carga negativa:



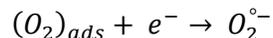
Acarreadores de carga positiva:



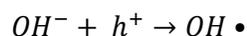
Recombinación electrón/hueco:



Electrón foto excitado:



Electrólisis:

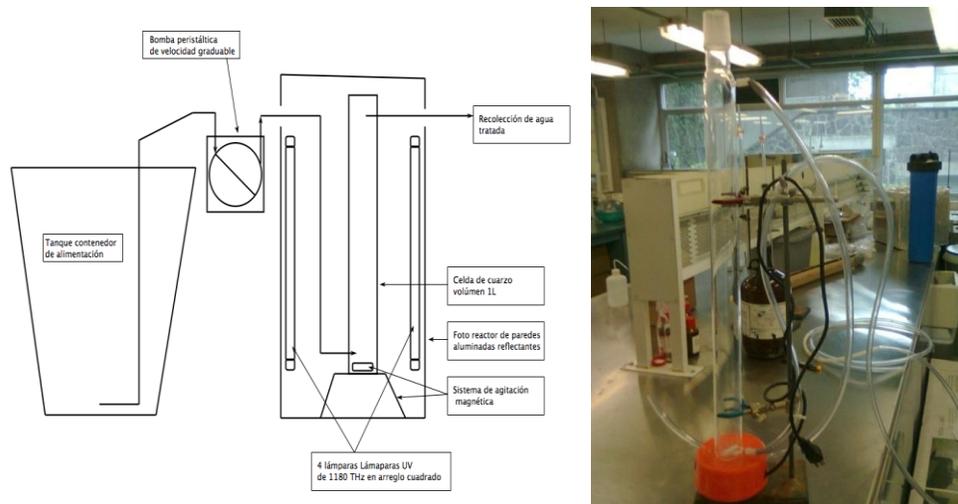


Fotodegradación por  $\bullet OH$ :



\* BV: Banda de valencia; BC: Banda de conducción; ads: especie adsorbida.

Las pruebas de oxidación avanzada con el catalizador sintetizado se realizaron en un reactor de 4 lámparas con espejo tal y como se muestra en la Figura 11 y que consiste en una celda de cuarzo con capacidad de un litro conectada a una bomba peristáltica que alimenta al sistema desde un contenedor en donde está almacenada el agua de rechazo. El reactor contiene 4 lámparas de 15 W de potencia con una longitud de onda de 254 nm. Dentro de la celda se colocaron 5 placas de titanio anodizado el cual funcionó como el catalizador que llevó a cabo la oxidación. Cada placa tiene un área de 50 cm<sup>2</sup> que juntas completan un área de 250 cm<sup>2</sup> necesarios para tratar un litro de agua.



**Figura 11.** Diagrama del fotorreactor con celda de cuarzo al centro con un agitador magnético en el fondo y 4 lámparas de 15 W de potencia. Tiene paredes de espejo y ventilador.

Como se mencionó, el contenedor de 120 litros de agua de rechazo se fortificó con micro contaminantes orgánicos siendo esta agua la que se utilizó para alimentar al reactor ya descrito. El sistema fue irradiado con luz ultravioleta 254 nm. Las pruebas de fotocátalisis se realizaron a tiempos de retención hidráulica de 15, 30, 45, 60 y 90 minutos a cada tiempo de contacto se tomaron muestras (fracciones) a completar un total de 5, en frascos ambar, con el objetivo de evaluar el decaimiento de la eficiencia de oxidación del catalizador. Los tiempos de retención y las fracciones se ilustran en la Tabla 11.

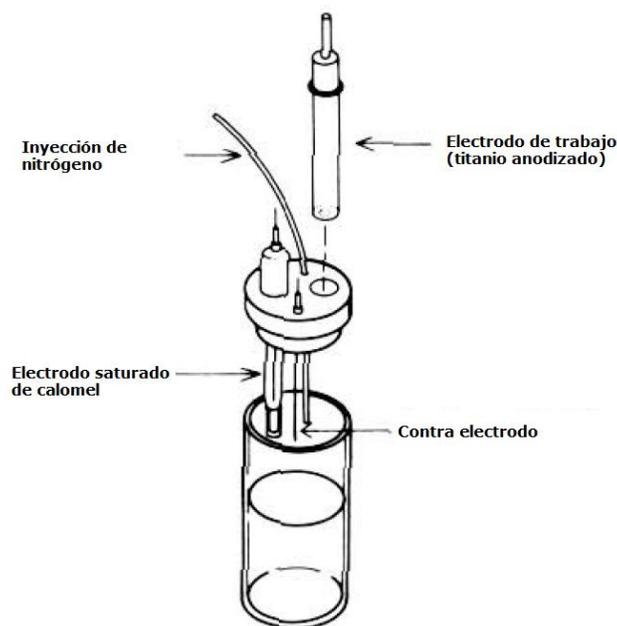
**Tabla 12.** Tiempos de retención para las pruebas de fotocátalisis heterogénea. Fracciones recolectadas y total de muestras.

Catalizador	Tiempo de retención (min)	Fracciones.	Muestras totales
Anatasa	15	5	25
	30	5	
	45	5	
	60	5	
	90	5	

### 3.7 Determinación del intervalo de electroactividad.

Para realizar la voltamperometría cíclica se utilizó una celda electroquímica típica con un electrodo de referencia saturado de calomel, un contraelectrodo de platino y un electrodo de trabajo de dióxido de titanio. La celda electroquímica se muestra en la Figura 12. Se utilizó una celda de cuarzo de 5 cm de diámetro por 10 cm de altura. Con una tapa de caucho que tiene 3 huecos para introducir los electrodos. Los electrodos se describen a continuación.

- Electrodo de referencia.* Electrodo saturado de calomel que tiene un potencial de 0.2515 V contra electrodo normal de hidrógeno.
- Contra electrodo.* Pieza de platino platinado. Este electrodo no sufrirá cambios, pero servirá para sostener la carga generada por la reacción de oxidación y reducción del ferro/ferricianuro de potasio.
- Electrodo de trabajo.* Placas de titanio anodizado de 1 cm<sup>2</sup> sintetizado antes de las pruebas electrolíticas.



**Figura 12.** Celda típica de tres electrodos utilizada para las pruebas de adsorción de micro contaminantes orgánicos y determinación del área activa del catalizador.

La celda electroquímica se conectó a un potencióstato/galvanostato marca  $\mu$ Autolab type III conectado a una computadora que captó la información a través del programa GPES 4.9 (Figura 13).



**Figura 13.** Potencióstato/galvanostato marca  $\mu$ Autolab type III.

La disolución electrolítica estuvo conformada por un electrolito soporte basado en  $\text{KNO}_3$ . Este electrolito fue elegido con base en el experimento de área activa que se describirá en la sección 3.8.

Se eligieron intervalos de potencial diferentes para evaluar el intervalo de electroactividad y observar el comportamiento del electrodo en la disolución electrolítica (anexo 1).

### 3.8 Determinación del área activa

El área activa del catalizador también se determinó con la técnica de voltamperometría cíclica. En esta determinación se utilizó una disolución de ferro/ferricianuro de potasio a concentración de 2 mM. La técnica se llevó a cabo con la misma celda electroquímica de tres electrodos mostrado en la Figura 12.

Los experimentos de voltamperometría cíclica se efectuaron a velocidades de barrido de 5, 10, 15, 20, 50 y 100 mV/s.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Este capítulo se divide en 13 secciones que describen cada resultado obtenido durante todo el trabajo experimental, así como el análisis de los mismos. En la primera sección se presentan los resultados de la síntesis de los catalizadores obtenidos con las diferentes técnicas previamente descritas.

Los siguientes dos subcapítulos presentan los resultados de la caracterización de los catalizadores. Primero se presenta el estudio morfológico de las superficies por microscopía electrónica de barrido (SEM) y por otro lado, la definición de las estructuras cristalinas obtenidas durante la anodización.

Los siguientes 3 subcapítulos muestran la eficiencia de los catalizadores para oxidar azul de metileno así como el estudio de la pérdida de actividad de los mismos.

Posteriormente, se presentan los resultados del estudio voltamperométrico sobre el electrolito soporte elegido ( $\text{KNO}_3$ ) y además, el cálculo del área activa del catalizador 2B mediante la ecuación de Randles-Sevick.

El siguiente capítulo presentan los resultados de la caracterización del agua de rechazo del sistema de nanofiltración, así como el agua tratada con dióxido de titanio. Todo esto con los parámetros fisicoquímicos contenidos en las normas de calidad de agua.

Por último, la remoción de los micro contaminantes orgánicos elegidos se presenta por la interpretación de los resultados del análisis cromatográfico. Además, se presenta el análisis de los principales factores que afectaron la remoción de estos compuestos.

### 4.1 Síntesis del catalizador

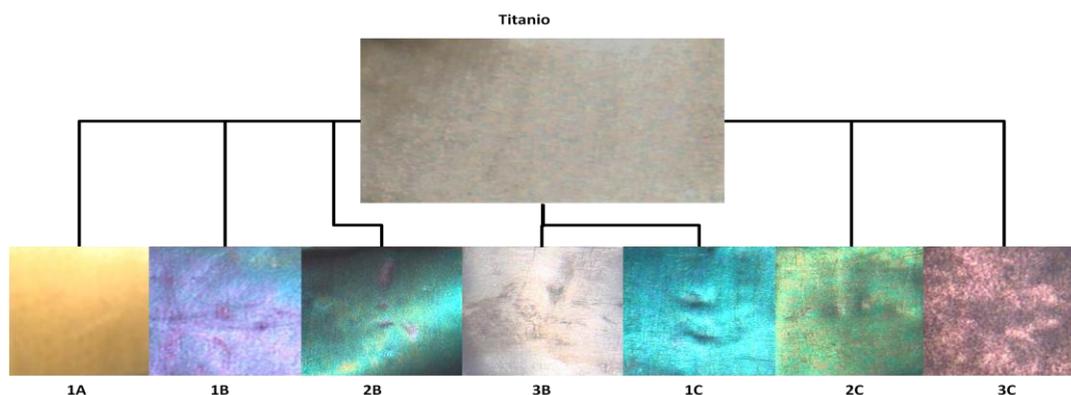
A continuación se presentan los resultados de la obtención de diferentes catalizadores de dióxido de titanio soportados en un sustrato de titanio.

Así, mediante la técnica de oxidación anódica se obtuvieron diferentes catalizadores de  $1 \text{ cm}^2$  de área los cuales pueden ser reconocidos fácilmente por los colores de los mismos. En la Tabla 13 y la Figura 14 se muestran dichos colores.

**Tabla 13.** Catalizadores sintetizados por oxidación anódica a diferentes potenciales.

Potencial aplicado (V)	Intensidades de corriente (A)	Clave	Color	Solución electrolítica	Tiempo de reacción (min)	Referencia
5	0.3	1A	Amarillo	Disolución amortiguadora de fosfatos. Concentración 10 %. PH=7.	30	Carrera, 1996
10	0.5	2A	Amarillo sepia			
15	0.6	3A	Cobre			

Potencial aplicado (V)	Intensidades de corriente (A)	Clave	Color	Solución electrolítica	Tiempo de reacción (min)	Referencia
20	0.4	4A	Lila	Disolución de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M	2	Diamanti <i>et al.</i> , 2011
30	0.5	5A	Morado			
90	0.3-0.7	1B	Verde			
100		2B	Morado			
120		3B	Gris			
90		1C	Verde			
100	2C	Morado/Verde	Mezcla de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M y H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0.25M		Brunella <i>et al.</i> , 2007	
120	3C	Negro				



**Figura 14.** Superficies de dióxido de titanio generadas con la técnica de oxidación anódica.

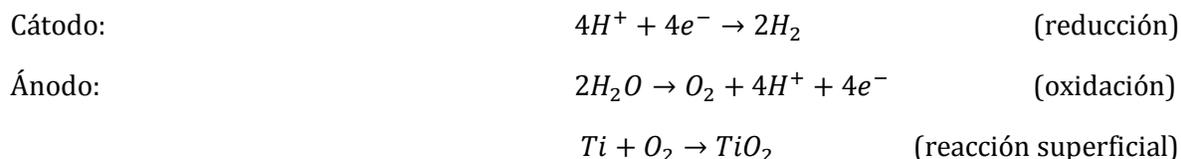
En el anodizado tradicional se ocupan bajos voltajes para anodizar el titanio en una solución ácida, con lo cual se logra formar películas delgadas de óxido amorfo, que muestran colores que cambian con el grosor debido a los efectos de interferencia entre el óxido, metal y luz. La cristalización del óxido se promueve por una baja velocidad de oxidación, la cual permite al óxido creciente reacomodar su estructura mientras crece. (Diamanti, *et al.*, 2013).

Para los sistemas de anodización a bajos potenciales (1A, 2A, 3A, 4A, 5A) Se fijó un tiempo de reacción de 30 minutos como se puede ver en la Tabla 12. En este proceso se observó una oxidación en la superficie de la placa al instante de aplicar la diferencia de potencial. La oxidación se hace evidente por el color que se genera en la superficie de la placa de titanio. El color de la superficie es constante desde el principio de la anodización hasta el final de la misma.

Aunque la reacción de oxidación anódica se caracteriza al medir el potencial y la corriente aplicada durante el tiempo de anodización, el cambio de color de la superficie del titanio es un parámetro físico que permite tener una idea de los fenómenos que suceden. Como ya se mencionó, el color en los catalizadores sintetizados a bajo potencial no presenta ningún cambio desde el inicio de la reacción mientras que los catalizadores sintetizados con potenciales altos, pasaron por diferentes colores a lo largo del proceso como resultado de una adecuada dispersión del depósito del dióxido. El grosor alcanzado en cada una de las películas así como la orientación de los cristales, hace que los semiconductores depositados sobre la superficie del titanio tengan cambios más lentos o más rápidos en la coloración de los mismos (desde el gris del metal hasta el color dorado del recubrimiento) tal y como establece Mizukoshi *et al.*, 2013; Diamanti *et al.*, 2011.

Por otro lado, con tiempos de anodización a altos potenciales (catalizadores 2B, 2B, 3B y 1C, 2C, 3C) solo tuvieron tiempos de reacción de 2 minutos. Durante este tiempo, el potencial se fue incrementando de manera paulatina hasta alcanzar el potencial requerido. En este proceso se observaron cambios de color a lo largo del tiempo. En efecto, la superficie del titanio cambiaba a colores como: azul, amarillo, morado, verde, dorado, blanco dependiendo del potencial aplicado. Estos colores fueron transitorios y dejaban de cambiar cuando el potencial impuesto dejaba de variar al momento en que la superficie de la placa quedaba recubierta con el dióxido y además, con la estructura cristalina adecuada (rutilo y anatasa).

Los diferentes colores de las superficies del titanio es un parámetro que indica diversas orientaciones de los cristales, o bien de diversos tipos de cristales [Masahashi *et al.*, 2009]. Definitivamente existe una relación entre el potencial aplicado y la estructura cristalina de la superficie, así como el espesor de la película generada [Schlott *et al.*, 2012]. Las reacciones que se llevan a cabo en la anodización es la siguiente:



Las técnicas de anodización en las que se utilizan altos potenciales generan óxidos inmovilizados con una fuerza de adhesión superior a las de bajos potenciales. Por otro lado, la mezcla de los ácidos sulfúrico y fosfórico causan la formación de estructuras cristalinas mejor formadas en la superficie del catalizador y un área superficial mayor. Además, la adsorción del fósforo y el azufre permite una química diferente de los catalizadores sintetizados con esta mezcla de ácidos [Diamanti *et al.*, 2011].

## 4.2 Microscopía electrónica de barrido.

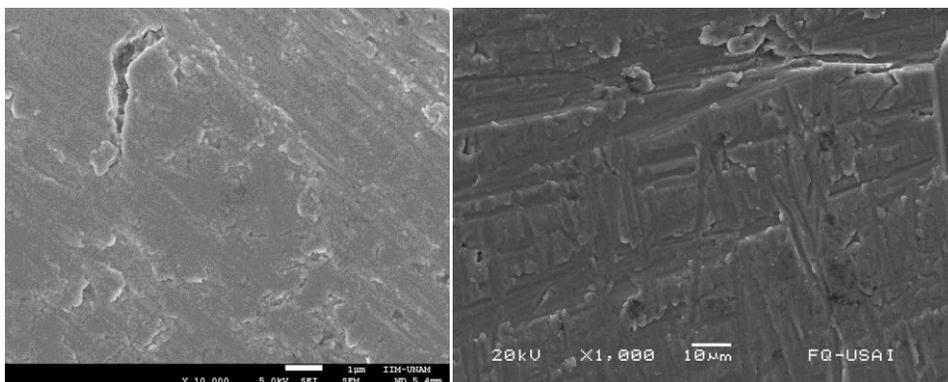
Con el propósito de analizar las características morfológicas de los catalizadores sintetizados, se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido. Esta técnica se aplicó sobre los dos catalizadores que mostraron la mayor eficiencia en la degradación de azul de metileno. Para este caso, se eligió el catalizador sintetizado con 10V (2A) producido con potenciales bajos. Y el sintetizado con 100V (2B) producido con potenciales altos.

### 4.3.1 Microscopía electrónica de barrido del catalizador de bajo potencial.

De los catalizadores de bajo potencial (1A, 2A, 3A, 4A y 5A) se eligió el catalogado como 2A debido a que se obtuvo la mayor actividad catalítica en la degradación de azul de metileno. En la Figura 15 se presentan las micrografías de la superficie del catalizador 2A.

En la Figura 15 se muestra la morfología del dióxido de titanio de bajo potencial. Puede observarse una superficie plana y homogénea que sólo se ve marcada por las líneas causadas por el lijado del metal. Además, se observan pequeños puntos negros que se atribuyeron a huecos o especies adsorbidas que con base al escaneo a un mayor aumento y con un mayor contraste se determinó la presencia de ciertos huecos en la superficie del catalizador. Sin embargo, en la Figura pueden observarse de mejor manera las imperfecciones de la superficie analizada. Por una parte, se observan las marcas que quedan del tratamiento mecánico con lijas. Por otro lado, los puntos negros que aparecen se ven con mayor tamaño bajo una luz de diferente ángulo. Se observa que dichos puntos que se veían son solamente imperfecciones causadas por el lijado y posiblemente el ultrasonido utilizado durante la limpieza de las placas. Además, las zonas más oscuras pueden deberse presumiblemente a iones fosfato adsorbidos por acción de la anodización. Estos iones fosfato pueden interferir con la capacidad catalítica del dióxido de titanio sintetizado de acuerdo con Diamanti y Pedferri, 2007.

En la superficie se observan líneas que, como ya se explicó, son consecuencia del lijado utilizado como tratamiento previo. Además, ciertos puntos que como ya se discutió pueden deberse a especies de fosfato adsorbidas. Sin embargo, como se esperaba, la superficie obtenida es lisa y homogénea.



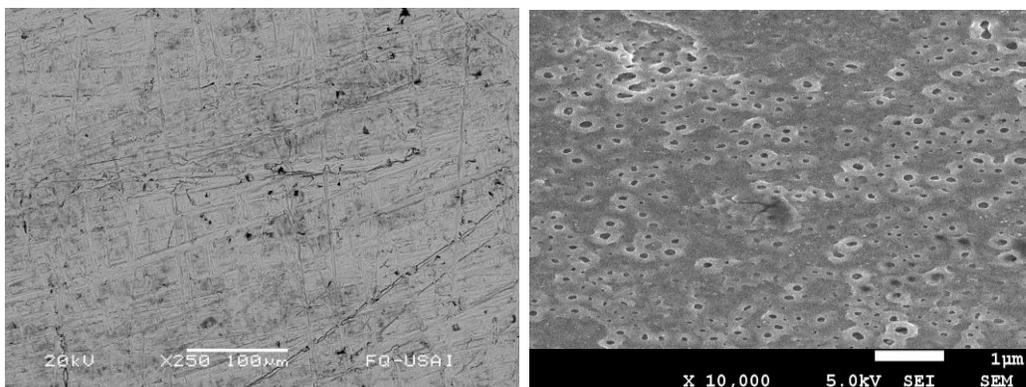
**Figura 15.** Imagen SEM con un microscopio electrónico de barrido a una resolución de 60 eV y una ampliación X250. Catalizador de dióxido de titanio sintetizado a un potencial de 10V en una disolución de ácido fosfórico de concentración del 10%.

#### 4.3.2 Microscopía electrónica de barrido del catalizador de alto potencial.

Con respecto a los catalizadores de alto potencial, se eligió el catalizador 2B el cual tuvo la mayor actividad catalítica. Esta actividad catalítica también se evaluó con la remoción del colorante azul de metileno. En la Figura 16 se presenta la micrografía del catalizador seleccionado.

Las superficies sintetizadas con un potencial de 90V presentan características muy parecidas a las obtenidas con bajos potenciales. Sin embargo, se muestran pequeños poros sobre la superficie. Estos poros son característicos de la oxidación avanzada por chispa como muestra el grupo de trabajo de Diamanti *et al.*, 2011. La anodización a altos potenciales impide la

formación de óxidos amorfos y al mismo tiempo favorece la generación de óxidos cristalinos y en particular de la fase anatasa del dióxido de titanio [Mizukoshi *et al.*, 2013; Diamanti *et al.*, 2011] como se verá en el análisis de difracción de rayos X.



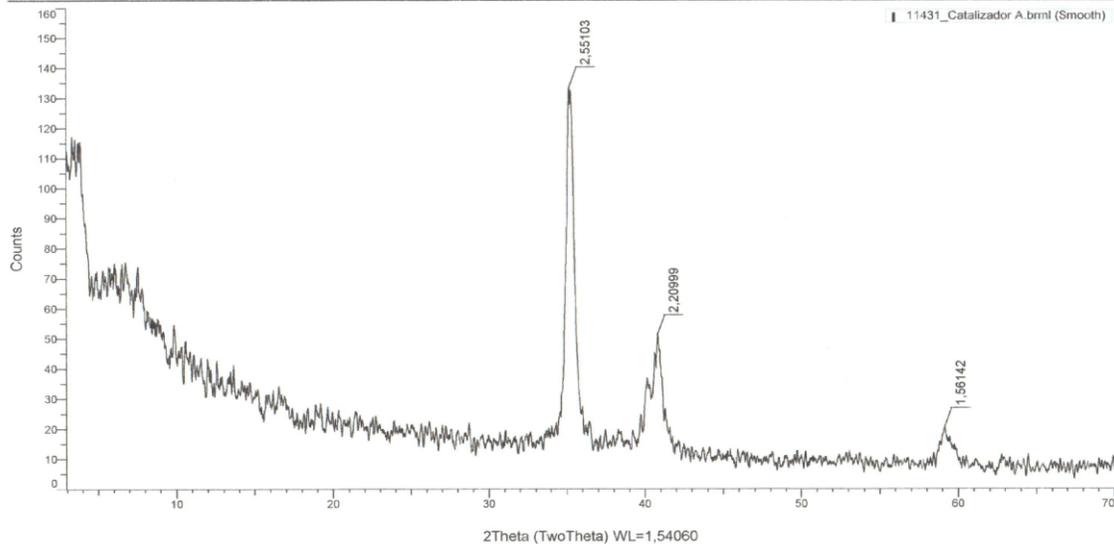
**Figura 16.** Imagen SEM con un microscopio electrónico de barrido a una resolución de 60 eV y una ampliación de X250. Catalizador de dióxido de titanio sintetizado a un potencial de 90V en una disolución de ácido sulfúrico de concentración 0.5M.

#### 4.4 Rayos X

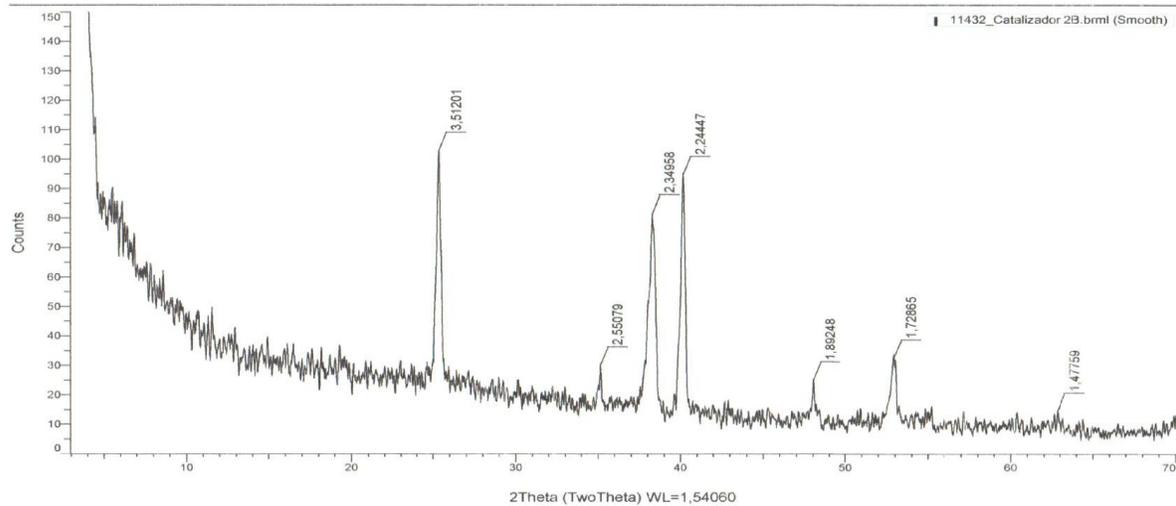
Con el objetivo de identificar las fases presentes en la superficie del electrodo, se utilizó difracción de rayos X para polvos. El procedimiento técnico fue difracción de rayos X por el método de polvos para la identificación de compuestos policristalinos.

Las muestras del catalizador fueron colocadas sobre un portamuestras fijado con plastilina y fueron analizadas por el método de haz rasante en un difractómetro BRUKER D8 ADVANCE, utilizando radiación  $K\alpha$  de Cu ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ); a 40 kV, 40 mA, de 3 a 70o  $2\theta$ .

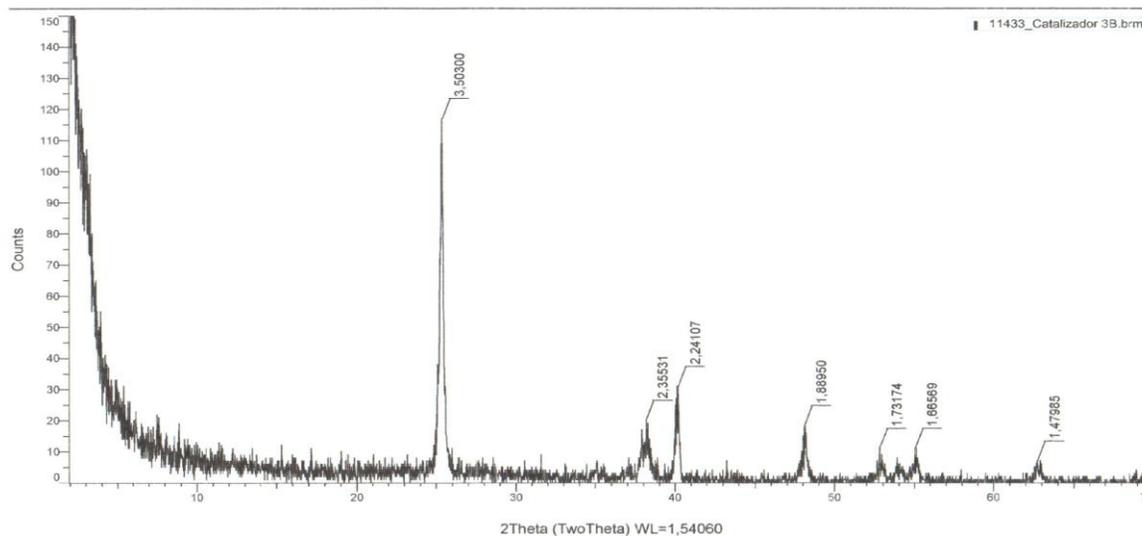
A continuación se presentan los resultados obtenidos de las pruebas de rayos X.



**Figura 17.** Gráfico de difracción de rayos X para el catalizador sintetizado con la disolución de ácido fosfórico de concentración 10% y un potencial de 10 V (2A).



**Figura 18.** Gráfico de difracción de rayos X para el catalizador sintetizado con la disolución de ácido sulfúrico de concentración 0.5 M y un potencial de 90 V (2B).



**Figura 19.** Gráfico de difracción de rayos X para el catalizador sintetizado con la mezcla de ácido sulfúrico de concentración 0.5 M, ácido fosfórico 0.25 M y un potencial de 90 V (3B).

Las Figuras 17 a 19 muestran la caracterización por rayos X de las superficies. Se puede observar que en los rayos X de los catalizadores de alto potencial aparecen picos en los valores  $2\theta = 25.6, 37.9, 48, 54.7$  y  $63.1$ . Estos picos son característicos de la fase anatasa (101 y 004). En el catalizador sintetizado a bajo potencial, se puede observar solamente el pico correspondiente al dióxido de titanio en su fase rutilo. Dicho pico se sitúa en el valor de  $25.6$  [Anandan *et al.*, 2013].

Como ya se dijo, la capacidad catalítica es superior con el incremento en la cantidad relativa de anatasa que hay en la superficie [Diamanti y Pedferri, 2007]. Los rayos X permiten observar que aquellos catalizadores sintetizados con altos potenciales presentan los picos característicos de la presencia de anatasa en la superficie. Esto es un buen parámetro para saber que el titanio anodizado con altos potenciales y bajas concentraciones de disolución ácida, puede funcionar de mejor manera que aquellos sintetizados a bajos potenciales.

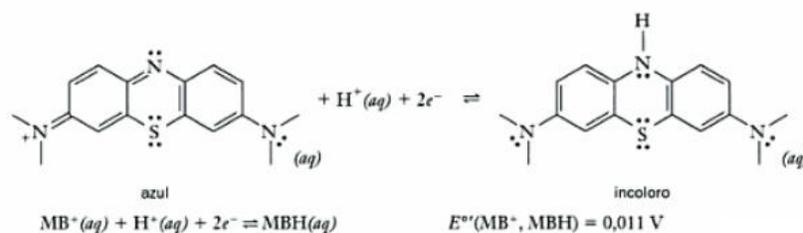
#### 4.5 Degradación catalítica de azul de metileno

Los catalizadores sintetizados se probaron en la degradación del colorante azul de metileno. Se utilizó primero el dióxido de titanio sintetizado a bajo potencial de oxidación y posteriormente el de alto potencial de oxidación anódica.

El Azul de metileno es un compuesto heterocíclico aromático con fórmula molecular:  $C_{16}H_{18}ClN_3S$ . El colorante tiene muchas aplicaciones en una gama de diversos campos como la

biología y la química. A temperatura ambiente aparece como polvo sólido, inodoro, verde oscuro, que produce una solución azul cuando está disuelto en agua.

Este colorante es utilizado también como indicador redox en química analítica. Las soluciones de esta sustancia son azules en un ambiente oxidante, pero pierde el color si están expuestas a un agente reductor. En la Figura 20 se muestran las formas oxidada y reducida de la molécula del azul de metileno, así como su potencial redox.



**Figura 20.** Estructura molecular de las formas oxidada y reducida del azul de metileno y sus valores de potencial redox vs. ENH.

#### 4.6 Degradación de azul de metileno con los catalizadores

A continuación se presentan los resultados de la degradación de la disolución de azul de metileno con los catalizadores que fueron sintetizados (1A, 2A, 2B, 3B, 1C, 2C y 3C) presentados en la Tabla 12.

La Figura 21 muestra la degradación del azul de metileno con los diferentes catalizadores sintetizados así como de un blanco que se hizo con una corrida sin catalizadores. La degradación del colorante con luz ultravioleta alcanza una eficiencia aproximada del 20%. Esto sirve como blanco para los experimentos con los catalizadores sintetizados tanto a bajo potencial como a alto potencial.

Con respecto a los catalizadores; el sintetizado con un potencial de 10 volts tuvo una eficiencia de remoción del 40%. El porcentaje de degradación de azul de metileno fue muy pequeño en comparación con el tiempo de retención que fue de 8 horas. La baja eficiencia catalítica del dióxido de titanio sintetizado a bajos potenciales fue atribuida a que el proceso de degradación foto catalítica es un proceso complicado que estuvo influenciado por la morfología lisa que pudo tener una menor área superficial, así como la estructura cristalina rutilo que tiene una menor actividad catalítica. Por tanto, una mayor área superficial (no favorecida por las placas sintetizadas a bajo potencial), una morfología lisa y una composición mayoritariamente de anatasa podrían facilitar el incremento de los electrones foto generados [Tian *et al.*, 2009].

Debido a la baja capacidad catalítica del semiconductor sintetizado con un potencial bajo se decidió sintetizar catalizadores a potenciales altos propuestos por Mazukoshi *et al.*, 2013 y Diamanti *et al.*, 2011. Básicamente los pasos de síntesis fueron idénticos a los seguidos en los

catalizadores de bajo potencial. Los catalizadores obtenidos se presentaron en la Tabla 12, se probaron con la disolución de azul de metileno.

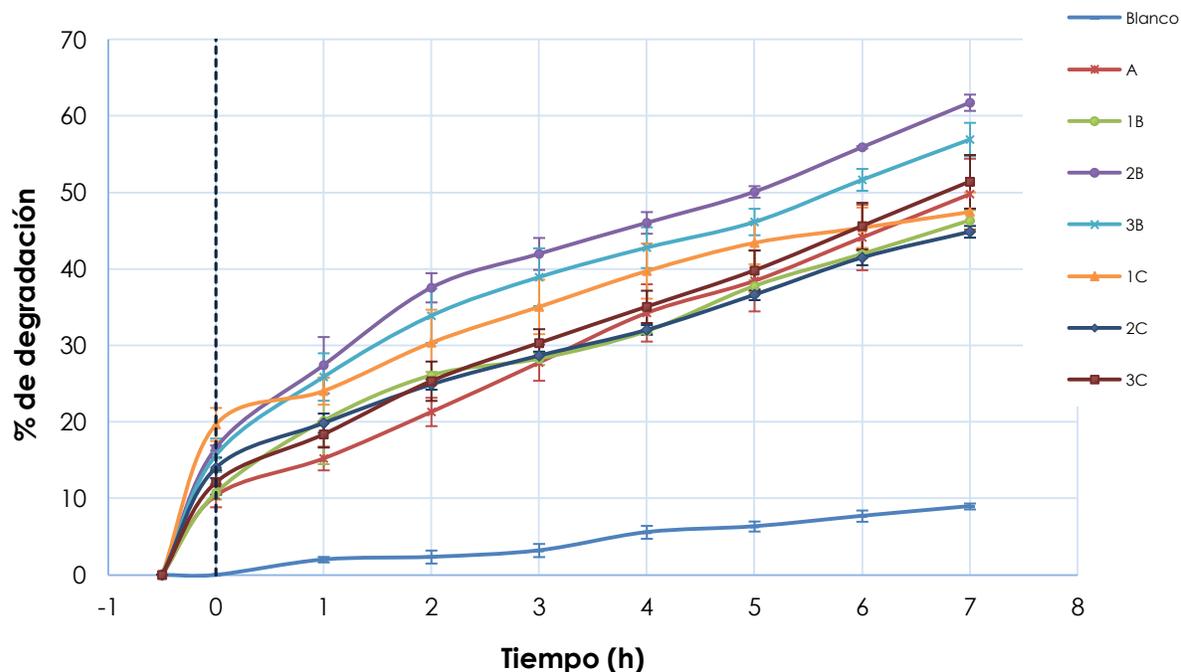
Los catalizadores 2A, 2B, 2C, 3A, 3B y 3C, mostraron una eficiencia mayor al 40%. Por otro lado, el catalizador de 120 volts tuvo una eficiencia mayor al 60% en el mismo tiempo de retención. Por último, el semiconductor de potencial de 90 volts tiene el mayor porcentaje de remoción de azul de metileno con 70%.

La evaluación de la remoción del azul de metileno con diferentes catalizadores sintetizados con la técnica de anodización permitió la elección del mejor catalizador para el tratamiento del agua de rechazo de un sistema de nanofiltración que en este caso fue el 3B.

Los parámetros que más afectaron a las características del óxido, fueron la disolución electrolítica (concentración, pH, temperatura), la diferencia de potencial impuesta entre ánodo y cátodo, el valor de la intensidad de corriente y los electrolitos usados para la anodización son el ácido sulfúrico y el fosfórico a diferentes concentraciones características acordes a los establecido por diversos autores [Mizukoshi *et al.*, 2013; Diamanti y Pedferri, 2007; Su *et al.*, 2013].

Las diferencias de potencial bajas (unos cuantos volts hasta 130) permitieron obtener óxidos de titanio con una estructura amorfa con un grosor entre 5 y 100 nm. Estos óxidos cambiarán de color dependiendo del grosor de la placa obtenida. Por otro lado, los catalizadores sintetizados a altos potenciales (100 a 250V) combinados con altas densidades de corriente ofrecen un grosor en la capa depositada de unos cuantos cientos de micrómetros. Estas últimas estructuras presentan diferentes huecos en la superficie y capacidades catalíticas mayores [Diamanti y Pedferri, 2007].

En efecto, los resultados de la degradación de azul de metileno mostraron que los catalizadores sintetizados con altos potenciales tienen una capacidad de remoción mayor que aquel que se fabricó con potenciales bajos. Lo más importante a resaltar es que los catalizadores de alto potencial presentaron poros generados por la depositación por chispa, lo que mejora el área superficial con respecto a los de bajo potencial. Por otro lado, como ya se discutió, los catalizadores de alto potencial tienen una presencia significativa de la estructura cristalina anatasa. La presencia de la anatasa permitió una mejora en la actividad catalítica del dióxido de titanio debido a que esta tiene actividad catalítica a diferencia de los óxidos amorfos.



**Figura 21.** Porcentaje de remoción de azul de metileno con los catalizadores sintetizados. Los potenciales utilizados para la síntesis del material se muestran en la Figura.

#### 4.7 Pérdida de la actividad catalítica

La mayoría de los catalizadores no mantienen su actividad al mismo nivel por periodos de tiempo largos como resultado de una desactivación a través del tiempo. De acuerdo con Perez, 2002, las causas por las cuales un catalizador puede desactivarse involucra básicamente cuatro mecanismos.

- **Envenenamiento.** Proceso donde existe una quimisorción de ciertos compuestos en la superficie del catalizador. La quimisorción puede llevarse a cabo de forma reversible o irreversible dependiendo de la fuerza de adsorción de los compuestos. Esta adsorción bloquea ciertos sitios activos disponibles para la catálisis.
- **Sinterización.** Ocurre a altas temperaturas en el reactor. Estas altas temperaturas aglomeran partículas del medio en la superficie bloqueando sitios activos.
- **Retardación.** Se debe a la cobertura de los sitios activos del catalizador con los productos o reactivos de la reacción que se lleva a cabo.
- **Envejecimiento.** Se causa debido a largos tiempos de reacción en donde la superficie del catalizador tiene cambios graduales. Estos cambios pueden ser sobre la estructura cristalina o la pérdida del material catalítico durante dicha reacción.

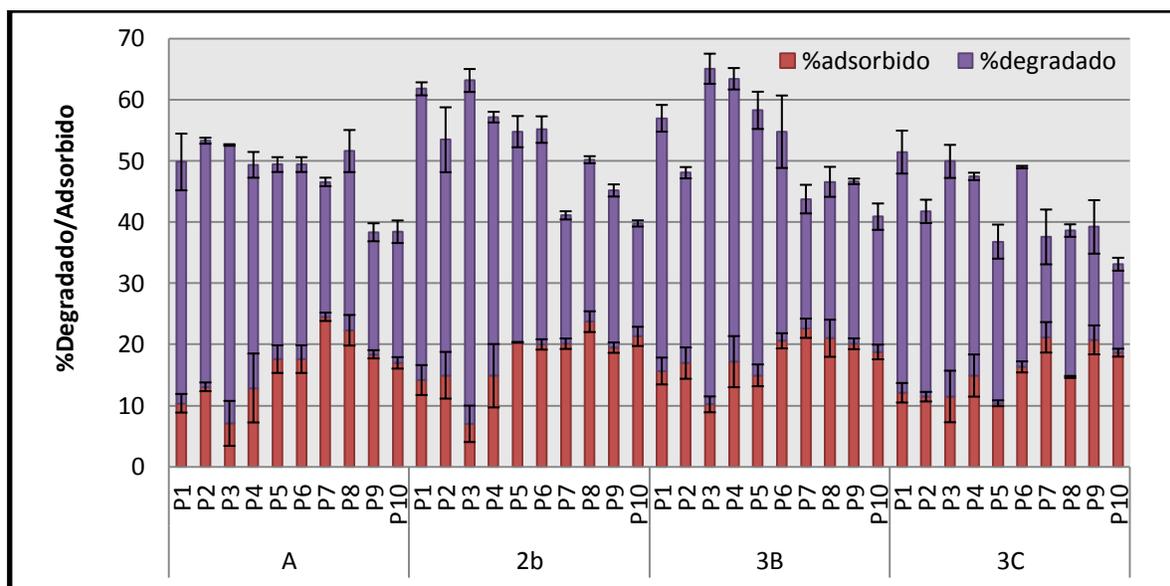
A continuación se presentan los resultados de la pérdida de la actividad de los catalizadores seleccionados. Las pruebas realizadas mostraron que el comportamiento de los catalizadores se mantiene constante a lo largo de los experimentos. La actividad catalítica del dióxido de titanio obtenido se mantiene durante varias 8 horas continuas.

Los experimentos de fotocatalisis se llevaron con un tiempo de retención de 8 horas. En los gráficos que se muestran en la Figura 22 los catalizadores fueron sintetizados solo una vez y antes de cada prueba únicamente se lavaron con agua destilada. El comportamiento del catalizador durante dicho tiempo de retención del agua con colorante se mantuvo constante independientemente de que no se utilizó catalizador recientemente sintetizado en cada experimento hecho.

Todos los catalizadores fueron sometidos a un tiempo de 30 minutos para determinar la adsorción del colorante. La determinación de la cantidad adsorbida se efectuó sumergiendo los catalizadores en la disolución electrolítica en completa oscuridad y midiendo la diferencia en la absorbancia. El porcentaje adsorbido del colorante en la superficie del dióxido de titanio (determinado mediante espectrofotometría UV) se presenta en la figura 22. La adsorción del azul de metileno presenta aproximadamente un 20%. Durante todos los experimentos, la cantidad de azul de metileno adsorbida y su porcentaje de degradación se mantienen relativamente constantes.

A las 3 horas de reacción, los catalizadores presentaron una eficiencia entre el 45 y el 50% en la degradación del azul de metileno. Las tres líneas de cada gráfica que corresponden a las repeticiones de los experimentos realizados, presentan el mismo comportamiento. Se observa además que la capacidad catalítica del dióxido de titanio utilizado no se perdió con el paso del tiempo de prueba.

Los perfiles de remoción del azul de metileno, muestran que la capacidad catalítica del dióxido de titanio se mantiene durante todos los experimentos lo cual se interpreta como que el catalizador no reacciona o se pierde con el paso de la oxidación avanzada. Además, el mismo experimento demuestra que el sistema completo se mantiene constante con el paso del tiempo [Saepurahman *et al.*, 2010].



\* P1, P2, P3, ..., Px= Número de prueba

**Figura 22.** Pérdida de la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados (tiempo de reacción 8 horas) [Villegas, 2014].

## 4.8 Determinación del área activa del catalizador

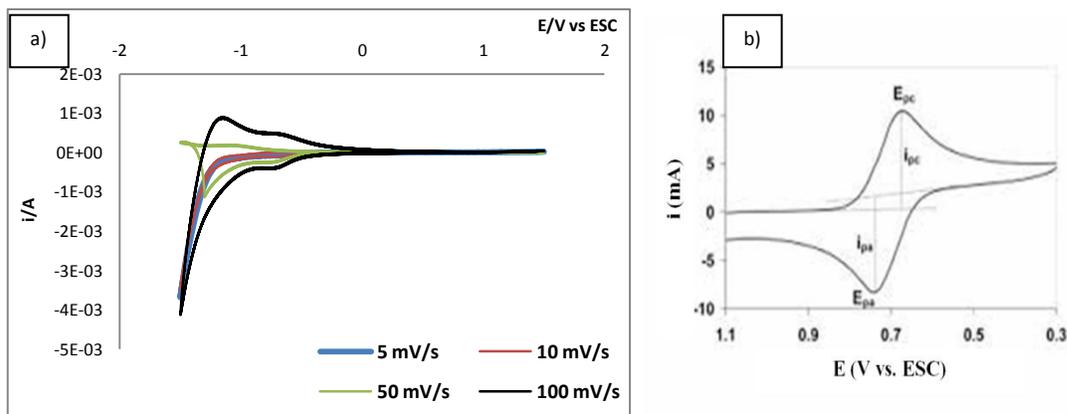
### 4.8.1 Efecto del electrolito soporte

Para la determinación del área superficial real se emplearon pruebas microscópicas. Antes de evaluarla, fue necesario determinar las interacciones entre el electrodo sólido y las especies presentes en disolución. Las principales contribuciones de dichos electrolitos tienen que ver con la adsorción y el movimiento de los electrolitos y su capacidad de generar monocapas en dicho electrodo [Rodríguez *et al.*, 2000]. Los estudios sobre los electrolitos soporte están basados en la creencia de que los datos obtenidos, la fuerza iónica y la conductividad deben ser siempre altos y constantes [Rooney *et al.*, 2000].

Con el objetivo de eliminar la contribución de las cargas generadas por las propiedades redox de los analitos, se sugiere hacer los experimentos de voltamperometría cíclica sólo en presencia de los electrolitos soporte y en ausencia de las especies redox a analizar.

A continuación se presentan los voltamperogramas cíclicos hechos sobre el nitrato de potasio que sirvió de electrolito soporte para los experimentos con el par redox con ferro/ferricianuro de potasio.

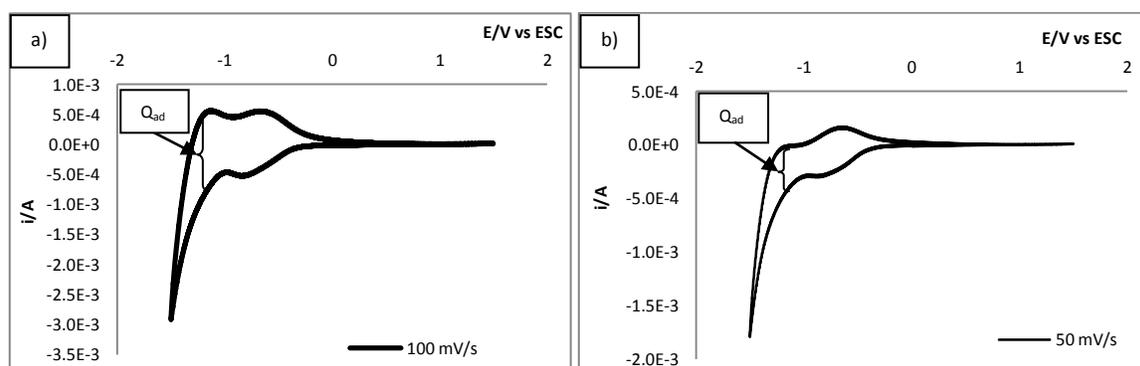
La Figura 23 muestra los voltamperogramas cíclicos obtenidos sobre el sistema ya descrito con una velocidad de barrido de 50 mV/s en el inciso a y de 100 mV/s en el inciso b. Como puede observarles, las líneas de las gráficas se separan con el barrido catódico y anódico. Sin embargo, no se aprecian picos de oxidación o reducción asociados a las reacciones químicas. La separación de la onda voltamperométrica del barrido catódico y anódico tal y como se muestra en la Figura 23 b) en la línea discontinua se incrementa cuando las cargas debidas a la adsorción y difusión de los analitos incrementan también como concluye el equipo de trabajo de Freund *et al.*, 1992.



**Figura 23.** a) Voltamperogramas cíclicos de nitrato de potasio, 0.1 M a pH=7. a) Electrodo de titanio anodizado, con electrodo de referencia saturado de calomel y el contra electrodo de grafito, b) voltamperometría cíclica sobre un sistema de ferro/ferricianuro de potasio [Freund y Brajter, 1992].

En los voltamperogramas cíclicos no se aprecian picos de oxidación o reducción asociados a la respuesta de especies electroactivas en el intervalo de trabajo elegido. Como se ve en la Figura 23 b), el electrolito soporte no debe presentar reacciones químicas asociadas al mismo. Además, las cargas generadas del electrolito soporte son restadas de los picos generados por las reacciones redox.

En la Figura 24 se muestran los resultados de los experimentos realizados a velocidad de 50 y 100 mV/s. La carga asociada a los fenómenos de difusión y adsorción de especies en el electrodo se manifiesta, como ya se mencionó, en una separación de las ondas catódica y anódica. La separación de las líneas del gráfico se mantiene tanto en el barrido catódico como en el anódico. Esto muestra que la carga generada durante el experimento está solamente generada por la difusión de los electrolitos y no por su adsorción en el electrodo [Baldwin *et al.*, 1984]. El voltamperograma también permite observar que no hay presencia de picos en la intensidad de corriente asociados a reacciones redox como se muestra en la línea sólida de la Figura 24 b).

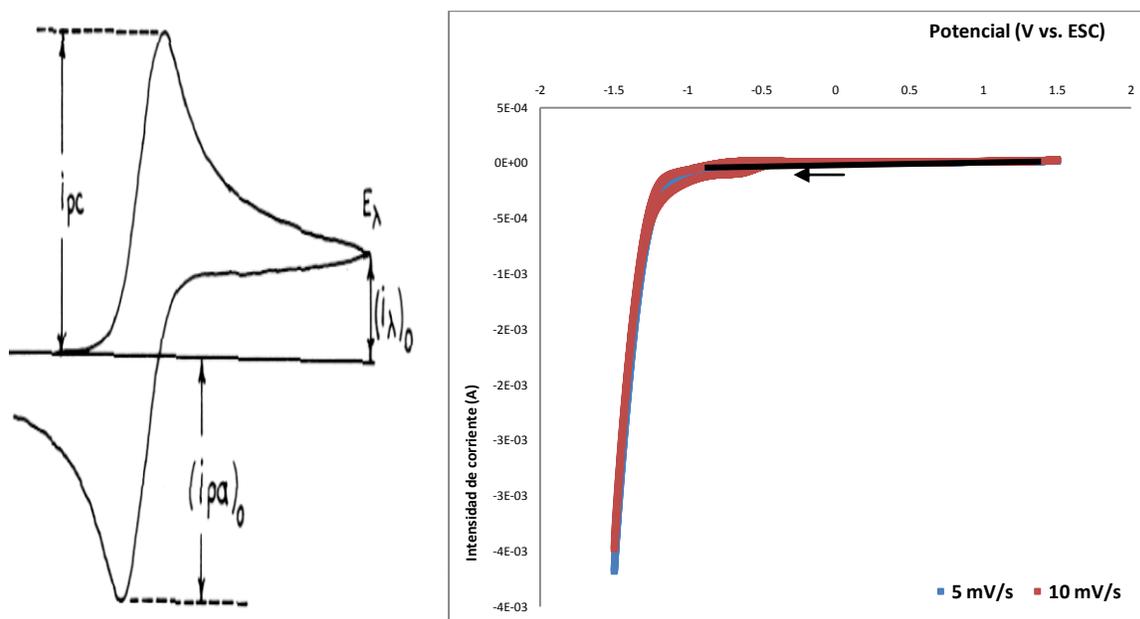


**Figura 24.** Voltamperogramas cíclicos de nitrato de potasio, 0.1 M a pH=7 a velocidad de 100 mV/s. El electrodo de trabajo fue el de titanio anodizado, electrodo de referencia es el electrodo saturado de calomel y el contra electrodo de grafito.

En la Figura 25 se muestran los resultados de los experimentos realizados a velocidades de 5 y 10 mV/s. Estos voltamperogramas permiten aseverar que en primer lugar, no hay presencia de picos en la intensidad de corriente asociados a reacciones redox. En el caso de velocidades de barrido bajas, tanto la onda catódica como la anódica se mantienen en valores muy parecidos tanto en el barrido catódico como anódico por lo que no hay una separación de ellas. Por esta razón, las cargas asociadas a los fenómenos de adsorción y difusión son eliminadas y en la determinación del área activa del electrodo se evita considerar dichas cargas [Cea y López, 2009].

Los diagnósticos de las reacciones químicas con ayuda de esta técnica están basados en las alturas relativas de los picos catódicos y anódicos. Los picos pueden ser pequeños o grandes dependiendo de la reacción estudiada y principalmente de la concentración del analito [Mabbott, 1983]. Estas pruebas permitieron observar que las especies iónicas (nitratos y potasio) no tienen una interacción fuerte sobre la superficie del catalizador evaluado. Estos

experimentos sirvieron para encontrar la línea base en la cual serán calculadas las intensidades de corriente necesarias para la determinación del área activa del electrodo. La intensidad de corriente pico es calculada a partir de la línea base ofrecida por el electrolito soporte como se muestra en la Figura 25 a).



**Figura 25.** a) Imagen de un voltamperograma cíclico con la señalización de las intensidades de corriente pico y la línea base b) Voltamperogramas cíclicos de nitrato de potasio, 0.1 M a pH=7 a velocidades de 5 y 10 mV/s. Electrodo de trabajo titanio anodizado, electrodo de referencia saturado de calomel y el contra electrodo de grafito [Mabbott, 1983].

#### 4.8.2 Análisis del área activa del electrodo de dióxido de titanio con ferro/ferricianuro de potasio

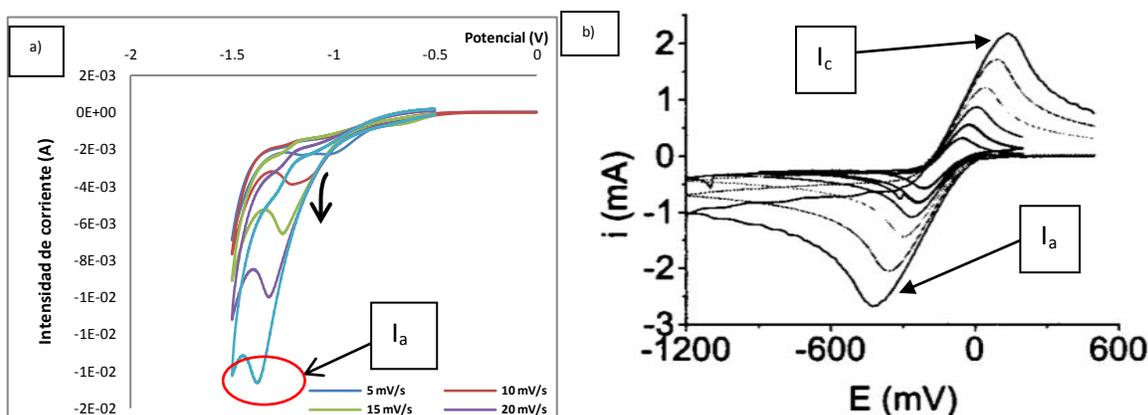
La voltamperometría cíclica sobre un sistema de  $K_3[Fe(CN)_6]$  y  $K_4[Fe(CN)_6]$  se ha reportado para diferentes tipos de materiales conductores [Kissinger y Heineman, 1983]. A continuación se presentan los resultados del mismo sistema de hierro estudiado en un electrodo semiconductor (dióxido de titanio).

En la onda voltamperométrica mostrada en la Figura 26 se aprecia una zona casi lineal correspondiente a la reacción de hidrólisis del disolvente [Rodríguez *et al.*, 2000]. Durante el barrido anódico se puede observar que la intensidad de corriente decrece hasta llegar a un pico ( $I_a$ ). Este pico de reducción está asociado a la reacción de reducción del ferricianuro de potasio tal y como se muestra en la siguiente reacción.



El pico de reducción que se presenta consiste en una sola señal que carece de un pico de oxidación asociado. Este comportamiento es clásico de los sistemas irreversibles (anexo 1). Por otro lado, los picos de reducción que presenta cada uno de los voltamperogramas cíclicos cambian de potencial con la velocidad de barrido. Los picos se mueven y aumentan de potencial e intensidad de corriente respectivamente, lo que confirma que el sistema se comporta como irreversible [Bladwin *et al.*, 1984].

La corriente de reducción decrece de manera gradual hasta llegar a un pico que tiene una forma chata y alargada. La forma de estos picos de reducción corresponde con sistemas irreversibles cuya cinética de reacción está gobernada por la difusión de las especies [Bladwin *et al.*, 1984]. Este pico en la intensidad de corriente corresponde como se aprecia en la Figura 26 b) con la reacción de reducción del ferricianuro de potasio marcada como  $I_a$ . En la Figura también se presenta el pico catódico (o de oxidación) de ferrocianuro de potasio marcado como  $I_c$ .



**Figura 26.** Voltamperogramas cíclicos de ferro/ferricianuro de potasio a concentración 0.01 M y nitrato de potasio 0.1 M, a pH=7 y velocidades de barrido de 5, 10, 15, 20 y 30 mV/s. Electrodo de trabajo de titanio anodizado, electrodo de referencia saturado de calomel y el contra electrodo de grafito.

Para procesos controlados por la difusión del analito y la transferencia de electrones de una disolución a un electrodo estacionario, la voltamperometría cíclica permite obtener información directamente a través de picos anódicos o catódicos. Las intensidades pico pueden dar información muy importante acerca de diferentes parámetros en las reacciones superficiales según la ecuación de Randles-Sevick [Baldwin *et al.*, 1984].

$$I_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} C$$

En donde  $I_p$  es la intensidad pico de la reacción redox,  $n$  es la cantidad de electrones intercambiados entre la solución electrolítica y el electrodo sólido,  $D$  es el coeficiente de difusión de las especies envueltas en el análisis,  $v$  es la velocidad de barrido utilizada,  $C$  es la

concentración del analito en disolución y  $A$  es el área activa del electrodo utilizada [Baldwin *et al.*, 1984; Freund y Brajter, 1992].

Por lo visto en la ecuación de Randles-Sevick, el área activa del electrodo puede calcularse con un gráfico que relacione la intensidad pico de la reacción de reducción del ferricianuro con la velocidad de barrido utilizada en los experimentos. Del gráfico obtenido con dichos datos se obtiene una pendiente que tiene la siguiente forma:

$$m = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C$$

Con el valor de esta pendiente y los valores de los datos necesarios, se hace la estimación del área real activa del electrodo tal y como muestra la siguiente ecuación.

$$A = \frac{m}{(2.69 \times 10^5) n^{3/2} D^{1/2} C}$$

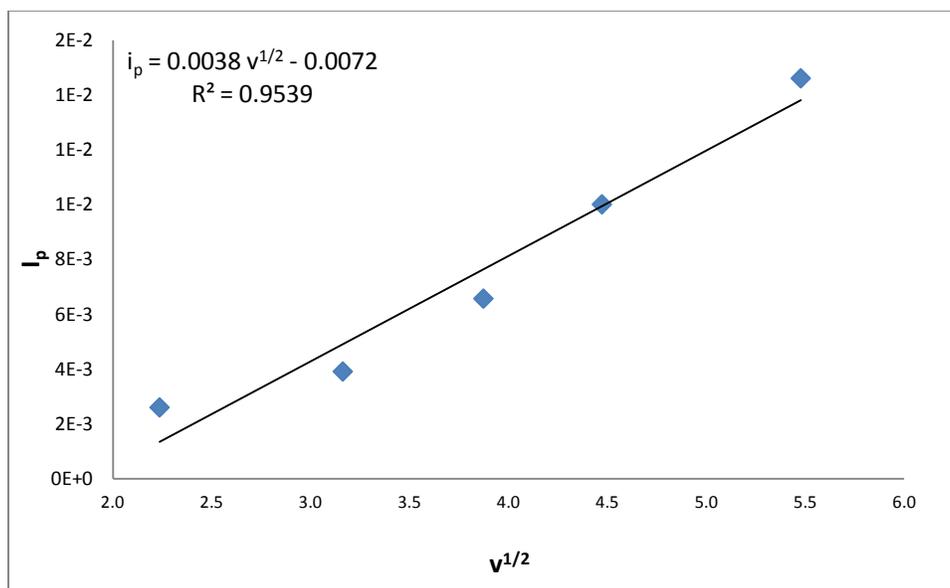
Las intensidades, así como el valor de la raíz cuadrada de la velocidad se resumen en la Tabla 14. Además, a continuación se presenta el gráfico que representa el comportamiento de la ecuación de Randles-Sevick.

En la Figura 27 Se muestra el gráfico de la ecuación de Randles-Sevick para los datos obtenidos de los voltamperogramas cíclicos presentados en la Figura 27. El gráfico presenta un comportamiento lineal. Este comportamiento permite a través del cálculo con la pendiente, la determinación del área activa del electrodo utilizado. Además, la linealidad del gráfico permite corroborar que el sistema tiene un control cinético por difusión. De modo que el modelo de Randles-Sevick es aplicable a este estudio [Baldwin *et al.*, 1984].

Como se vio en la sección anterior, la capacidad de la técnica para discernir entre las cargas generadas por la difusión y la adsorción de los electrolitos y las generadas por las reacciones redox permitió eliminar dichas contribuciones. Por tanto, en los cálculos del área activa considerando el modelo de Randles-Sevick no se consideraron los interferentes ya mencionados. Entonces, el área obtenida es de 0.7 cm<sup>2</sup> por cada cm<sup>2</sup> de placa anodizada.

**Tabla 14.** Valores de las intensidades pico y raíces cuadradas obtenidos de los experimentos de voltamperometría cíclica.

$I_p$	$V^{1/2}$
2.59E-03	2.236
3.90E-03	3.162
0.00656	3.873
0.01	4.472
0.0146	5.477



**Figura 27.** Gráfico de la ecuación de Randles-Sevick que relaciona la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ( $v^{1/2}$ ) y la intensidad de corriente de los picos ( $I_p$ ).

La linealidad de la gráfica es consecuencia de que el modelo de Randles-Sevick se aplica a este sistema. Además, el modelo se aplica como en este caso sólo si el proceso tiene un control cinético por la difusión del analito entre la disolución electrolítica y la superficie.

#### 4.9 Parámetros fisicoquímicos del agua de rechazo

El agua de rechazo es un sistema muy complejo en el que hay que considerar diferentes parámetros como el pH, la presencia de iones inorgánicos (cloruros, carbonatos, bromuros, etc.) y la materia orgánica disuelta que afecta los fenómenos que intervienen en el proceso de la eliminación de micro contaminantes orgánicos [Lair et al., 2008]. En la Tabla 14 se presentan los resultados de las pruebas de caracterización fisicoquímica del agua de rechazo obtenida de las membranas de nanofiltración y el agua tratada con el catalizador de dióxido de titanio 2B.

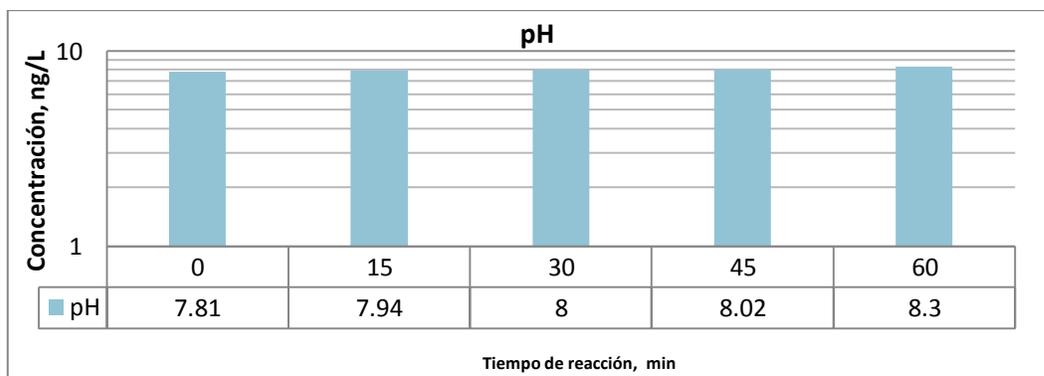
El rechazo de un sistema de nanofiltración representa entre el 20 y el 40% de la corriente influente por lo que este tiene altas concentraciones de diferentes contaminantes [Cyna et al., 2002]. El proceso de fotocátalisis depende de la generación de radicales hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ) por lo que este proceso puede verse afectado por la presencia de diferentes interferentes tanto orgánicos como inorgánicos presentes en el agua a tratar [Abdelmelek et al., 2011]. Por esto, la composición del agua que contiene a los micro contaminantes es un parámetro crucial para evaluar la eficiencia del proceso de oxidación avanzada [Nan et al., 2010].

**Tabla 15.** Valores promedio de los parámetros fisicoquímicos medidos en el agua de rechazo obtenida del manantial de Cerro Colorado, así como el agua tratada a diferentes tiempos de retención.

Parámetro	Rechazo	Agua tratada			
		Tiempo de retención hidráulica (TRH)			
Tiempo de retención hidráulica		30 minutos	45 minutos	60 minutos	90 minutos
pH	7.81 ( $\pm 0.09$ )	7.94 ( $\pm 0.10$ )	8.00 ( $\pm 0.06$ )	8.02 ( $\pm 0.06$ )	8.30 ( $\pm 0.05$ )
Conductividad (mS/cm <sup>2</sup> )	2.36 ( $\pm 0.06$ )	2.40 ( $\pm 0.03$ )	2.34 ( $\pm 0.03$ )	2.22 ( $\pm 0.01$ )	2.22 ( $\pm 0.03$ )
Transmitancia (%)	75.25 ( $\pm 6.8$ )	75.25 ( $\pm 1.4$ )	74.50 ( $\pm 2.1$ )	71.76 ( $\pm 3.3$ )	70.72 ( $\pm 0.39$ )
Sólidos totales (mg/L)	2522 ( $\pm 19.2$ )	2516 ( $\pm 36.7$ )	2610 ( $\pm 258.7$ )	2515 ( $\pm 32.6$ )	2611 ( $\pm 247.9$ )
Sólidos disueltos (mg/L)	1558 ( $\pm 119$ )	1562 ( $\pm 12$ )	1444 ( $\pm 23$ )	1346 ( $\pm 2.2$ )	1345 ( $\pm 7$ )
DQO	56.5 ( $\pm 13.2$ )	40.3 ( $\pm 5.8$ )	40.5 ( $\pm 3.4$ )	35.9 ( $\pm 5.5$ )	34.5 ( $\pm 3.2$ )
COT	217 ( $\pm 111.4$ )	181 ( $\pm 4.3$ )	183 ( $\pm 6.6$ )	267.9 ( $\pm 95.3$ )	192 ( $\pm 3.6$ )

El dióxido de titanio tiene un punto isoelectrico en el valor de pH de 6.5. Estudios hechos por Valencia *et al.*, 2011 revelan que éste parámetro es determinante en la adsorción de compuestos orgánicos sobre la superficie del catalizador. Para los valores por debajo de dicho punto, los compuestos orgánicos se adsorben con facilidad en el catalizador. Sin embargo, por encima del valor de pH ya mencionado, la adsorción disminuye.

El dióxido de titanio al tener una superficie tipo p tiene una ligera carga negativa causada por la dinámica de la misma [Fujushima *et al.*, 2000]. Por esta razón, cuando el pH del medio tiene una tendencia ácida, los compuestos tienden a estar protonados. Este es el motivo por el cual a valores de pH bajos, los compuestos orgánicos tienen una ligera carga positiva que los hace más afines a la superficie del catalizador. Cuando el medio tiene un pH superior al punto isoelectrico del catalizador y de los compuestos orgánicos presentes en el agua, los compuestos adquieren una carga parcial negativa. Esta carga parcial hace que los compuestos se vean rechazados del catalizador y no se adsorban fácilmente. El caso del agua de estudio, así como el agua tratada con la fotocatalisis presentó valores de pH aproximados a 8 como se muestra en la Figura 28. El pH está por encima del punto isoelectrico del dióxido de titanio y por esto, la adsorción de los compuestos orgánicos se presume menor, por lo que la remoción de los mismos se atribuye principalmente a la oxidación mediada por los radicales hidroxilo generados en el proceso de oxidación avanzada.



**Figura 28.** Variación del pH durante el tratamiento del agua de rechazo del sistema de nanofiltración.

La oxidación avanzada es un proceso no selectivo que tiene diferentes interferentes. En primer lugar, los radicales hidroxilo reaccionan de manera más rápida con ciertos tipos de compuestos orgánicos. Esto hace que los radicales oxidantes liberados del catalizador no reaccionen de manera selectiva e inmediata con los micro contaminantes orgánicos, sino que oxiden a la materia orgánica presente primero y luego con los MCO.

Las constantes de la velocidad de reacción de los radicales hidroxilo con diferentes compuestos se muestra en la Tabla 16.

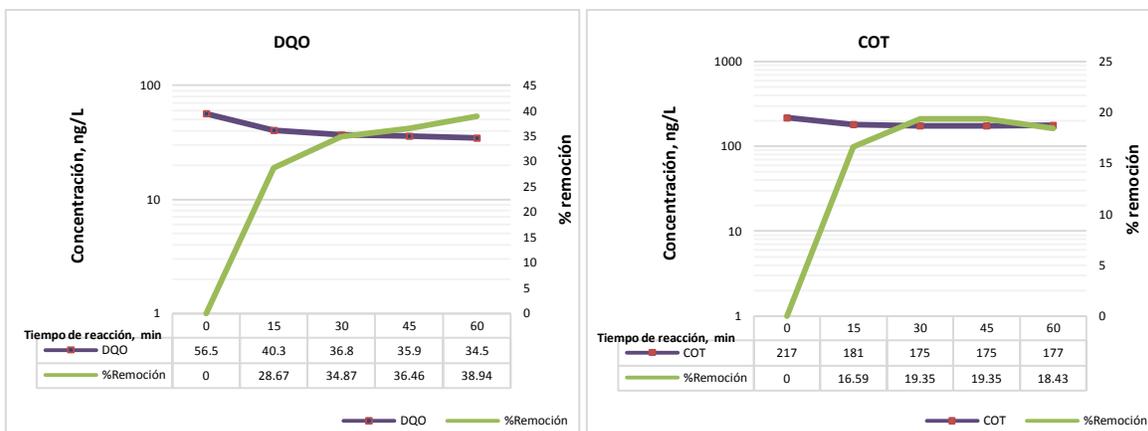
**Tabla 16.** Constantes de rapidez de reacción en  $\text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$  del radical hidroxilo con varios compuestos orgánicos [Bataller et al., 2010].

Compuesto	Radical hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ )
Alquenos clorados	$10^9\text{-}10^{11}$
Fenoles	$10^9\text{-}10^{10}$
Aromáticos	$10^8\text{-}10^{10}$
Cetonas	$10^9\text{-}10^{10}$
Alcoholes	$10^8\text{-}10^9$
Alcanos	$10^6\text{-}10^9$

Como se establece en la Tabla 16, la rapidez de reacción de un radical hidroxilo con los compuestos aromáticos es menor que la velocidad con la que reacciona con compuestos como alquenos, cetonas, fenoles y alcoholes. Esto hace que los radicales reaccionen preferentemente con la materia orgánica y parte de los sólidos disueltos contenidos en el medio. Todo lo anterior se ve reflejado en la disminución de ciertos parámetros como la demanda química de oxígeno y el carbono orgánico total.

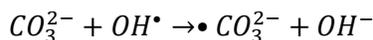
Ni el carbono orgánico total ni la demanda química de oxígeno mostraron una disminución pobre a lo largo de la prueba. En efecto, la disminución del COT y del DQO alcanzó apenas un 30% aproximadamente que a pesar de ser un valor muy bajo, es consistente con la alta cantidad de materia orgánica del agua de rechazo. El bajo rendimiento en el decaimiento de los valores de estos parámetros se debe a que este tipo de tecnología es aplicada normalmente en agua que tiene valores de DQO de hasta 15 mg/L que es menos de la mitad del valor que se tiene en el agua de rechazo de este trabajo.

El tipo de catalizador en forma de placas delgadas ha sido probado en agua simulada en donde solo hay en disolución un contaminante a concentración conocida y bajo una cantidad de materia orgánica controlada [Muñoz *et al.*, 2005; Andreozzi *et al.*, 1999; Gültekin y Ince, 2007; Klammerth *et al.*, 2010]. En estos casos se encontraron porcentajes de remoción de los micro contaminantes orgánicos que varían desde el 90 al 99%. Sin embargo, estos trabajos no pudieron evaluar la remoción de dichos contaminantes en agua que tenga interferentes reales tal y como los que presenta un agua de rechazo de un sistema de filtración por membranas. El agua de rechazo de las membranas de nanofiltración utilizadas para este trabajo presentó un alto contenido de materia orgánica en función de la DQO y COT (Figura 31).



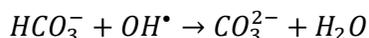
**Figura 29.** Remoción de los parámetros físicoquímicos COT y DQO con el tratamiento de fotocátalisis con el catalizador 2B.

Por último, los parámetros de sólidos disueltos y conductividad representan los iones que están disueltos en el agua de muestra. Los diferentes iones disueltos pueden afectar la actividad catalítica del dióxido de titanio tal y como se muestra a continuación [Lair *et al.*, 2008].



Los radicales carbonilo son capaces de reaccionar con la materia orgánica. Sin embargo, tienen un potencial de oxidación menor que los radicales hidroxilo 1.85 V vs. ENH.

Por otro lado, a valores de pH de entre 6.5 y 8.5, los iones carbonato están en su forma de bicarbonato ( $HCO_3^-$ ). Este ión da como resultado el mismo radical carbonato que con el  $CO_3^{2-}$  el cual tiene el mismo potencial bajo que el anterior.



Además de los iones carbonato, los iones cloruro tienen la capacidad de afectar la reacción de fotocátalisis al disminuir la rapidez de reacción. Los iones cloruro reaccionan con el radical hidroxilo y generan radicales cloruro que tienen un potencial de oxidación parecido al del hidroxilo, aunque un poco menor ( $E_{0(Cl^\bullet/Cl^-)}=2.5V$  vs ENH). La reacción entre el cloruro y el hidroxilo se presenta a continuación.



La alta conductividad del medio indica la presencia de una gran cantidad de iones presentes en el agua. Las reacciones de los radicales hidroxilo con dichos iones (Carbonato, bicarbonato, cloruro) afectan directamente la reacción de oxidación avanzada por fotocátalisis. Esta afectación trae como consecuencia una más baja eficiencia en la eliminación de materia orgánica y en especial de micro contaminantes orgánicos.

## 4.10 Remoción de micro contaminantes orgánicos

En esta sección se presentan los resultados de los experimentos de oxidación avanzada con el dióxido de titanio sintetizado con un potencial de 90V y una disolución de ácido sulfúrico (2B) método propuesto por Diamanti *et al.*, 2011 con los cinco contaminantes sugeridos como prioritarios según su presencia en el manantial de Cerro Colorado [Chávez *et al.*, 2011].

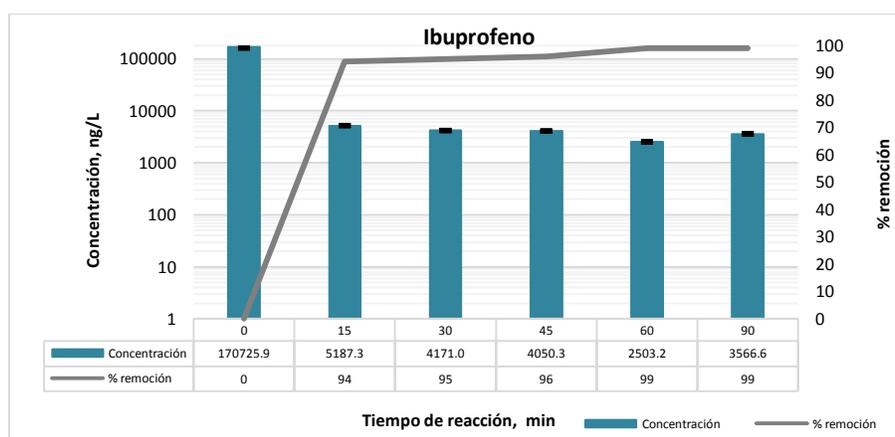
Los micro contaminantes orgánicos tuvieron una remoción variada dependiendo de la estructura química y algunos parámetros químicos que se mostrarán en el siguiente apartado y la figura 32.

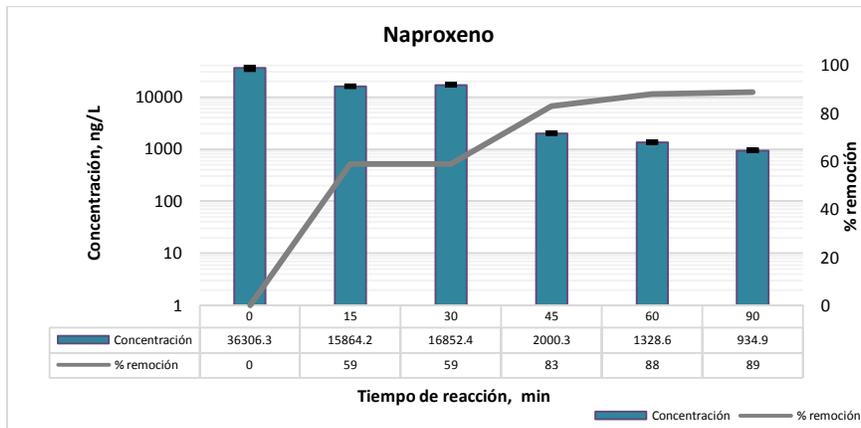
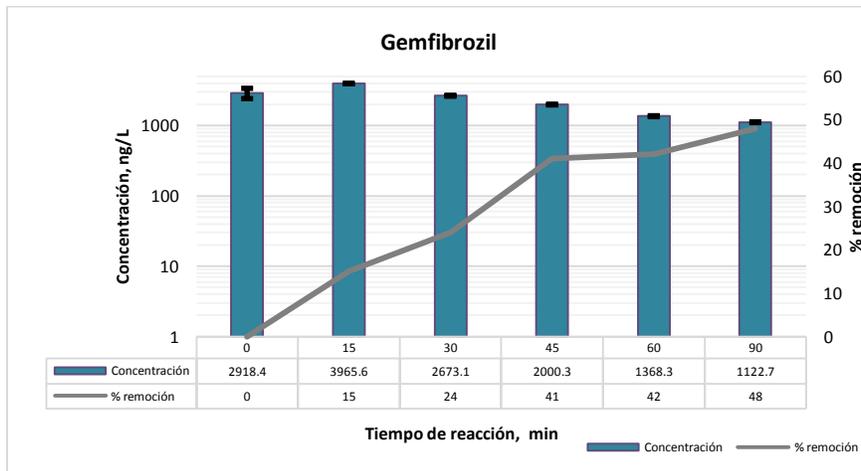
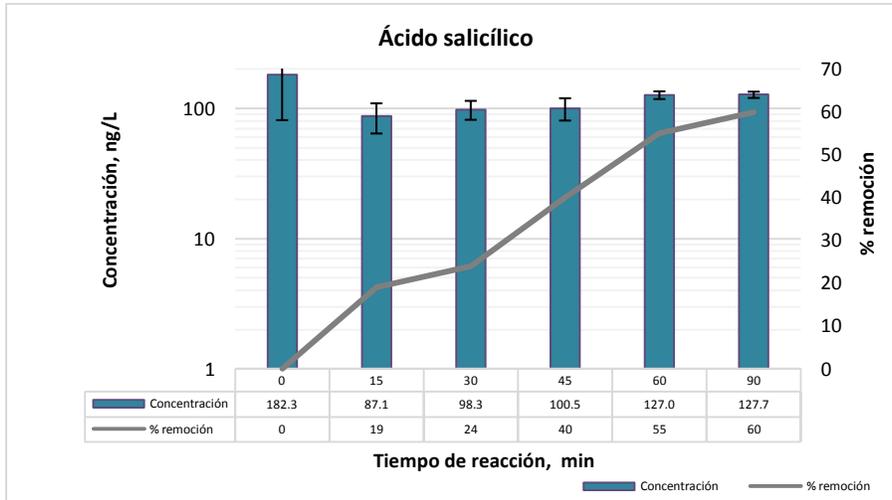
Por una parte, el ibuprofeno y el diclofenaco tuvieron una remoción muy alta desde el tiempo de reacción mínimo que fue de 15 minutos. En efecto, la remoción de ambos fármacos se abate de manera significativa al llegar a tener un valor porcentual de 98 y 99%.

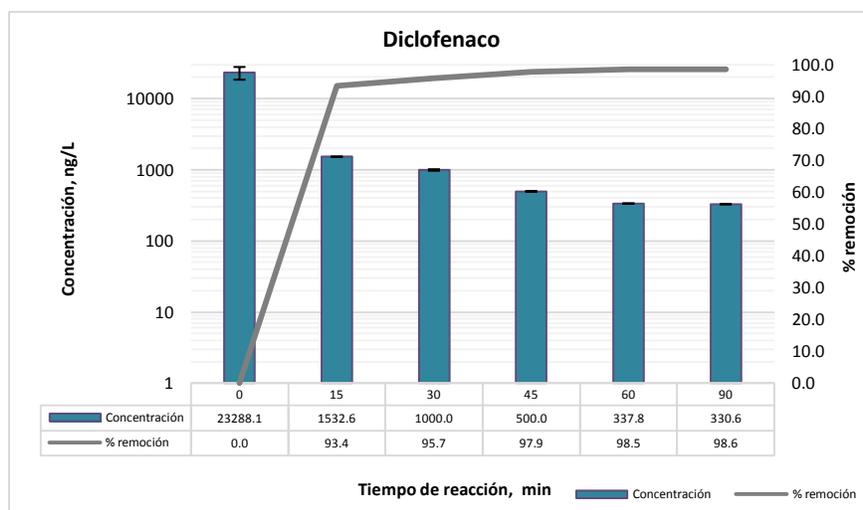
Por su parte, las remociones del naproxeno alcanzaron un valor del 88% en el tiempo de retención mayor de 90 minutos. Por último la concentración del diclofenaco decae de manera sustancial desde los 15 minutos de reacción. Como se muestra a continuación en la figura 32, las remociones llegan hasta un valor del 100%.

Por otro lado, tanto el ácido salicílico y el gemfibrozil tuvieron una remoción muy baja a pesar del incremento en el tiempo de retención de hasta 90 minutos. Las remociones se mantienen más o menos constante a lo largo del tiempo alcanzando un valor porcentual de tan solo 40% en el mejor de los casos. Por su lado, el gemfibrozil se removió muy poco al mantener una concentración similar a la del rechazo. La remoción máxima lograda fue del 50% con el mayor tiempo de retención probado que fue (90 minutos).

Tanto los micro contaminantes que tuvieron las mejores remociones, como aquellos que tuvieron las más pobres no mostraron una correlación entre su porcentaje de oxidación y los tiempos de reacción aplicados. La oxidación de estos últimos compuestos se mostró pobre independientemente del tiempo de reacción aplicado.







**Figura 30.** Concentración y remoción de los micro contaminantes orgánicos Ibuprofeno, ácido salicílico, gemfibrozil, naproxeno, diclofenaco antes y después del tratamiento de fotocátalisis con dióxido de titanio.

#### 4.11 Análisis de la remoción de los micro contaminantes

Como ya se mencionó, el agua de rechazo de las membranas de nanofiltración es un sistema complejo. Este sistema contiene una alta concentración de materia orgánica, así como de sales de elementos como calcio, magnesio, cloruros, carbonatos, presumiblemente los interferentes pueden ser responsables de la baja remoción alcanzada para algunos los micro contaminantes orgánicos.

La presencia de carbonatos en el sistema significa una reducción sustancial de la eficiencia de oxidación de contaminantes como los analizados en este trabajo. Los radicales  $\text{CO}_3\cdot$  son mucho menos reactivos que el radical hidroxilo [Andreozzi *et al.*, 1999]. Como se muestra en la Tabla 18, el potencial redox de los iones carbonato es menor a los radicales hidroxilo.

Los potenciales redox de los micro contaminantes orgánicos no están debidamente reportados. Por tanto, se analizaron las estructuras de cada uno de ellos y se identificaron diferentes sectores dentro de las moléculas de los compuestos. De ellas se identificaron zonas policíclicas, ácidos carboxílicos, alquenos y compuestos oxigenados. Por esto, se pueden obtener potenciales redox de especies parecidas estructuralmente a los micro contaminantes orgánicos. Con esto, se pudieron obtener potenciales redox de especies parecidas a los compuestos analizados en este trabajo. Como se muestra en la Tabla 18 y la Figura 34, los potenciales de algunos compuestos orgánicos con estructuras moleculares parecidos a los contaminantes analizados.

**Tabla 17.** Potenciales redox de los radicales libres generados en la fotocátalisis y grupos representativos de los compuestos estudiados [Wardman, 1989].

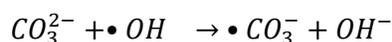
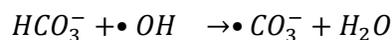
Compuesto/radical	$E_0$ vs. ENH (V)
Hidroxilo/ $\text{H}_2\text{O}$	2.8
$\cdot\text{CO}_3^-/\text{CO}_2$	1.7

Compuesto/radical	E <sub>o</sub> vs. ENH (V)
Cl•/Cl <sup>-</sup>	0.9
Policíclicos/CO <sub>2</sub>	0.174
Fenoles/CO <sub>2</sub>	-0.2
Alquenos/CO <sub>2</sub>	-0.649
Compuestos oxigenados/CO <sub>2</sub>	-1.94

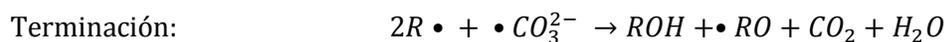
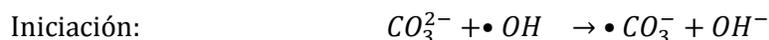
Las reacciones redox entre compuestos se llevan a cabo de manera más cuantitativa cuanto mayor sea la distancia entre sus potenciales de óxido reducción como se muestra en la Figura 33 [Wardman, 1988].

Por una parte, como se mencionó en el análisis fisicoquímico, la materia orgánica es un interferente importante en la fotocatalisis. La fotocatalisis es un proceso no selectivo, lo que hace que la técnica tenga su principal problema en interferente de la materia orgánica. Los radicales hidroxilo tienen una mayor rapidez de reacción con compuestos clorados, fenoles, aromáticos y otros (Tabla 18). Esta rapidez de reacción hace que los radicales hidroxilo no reaccionen necesariamente con los micro contaminantes orgánicos en primer lugar [Andreozzi *et al.*, 1999].

No solo la materia orgánica es un inhibidor en la fotocatalisis. Además, los iones como el cloruro y el carbonato, también son inhibidores [Andreozzi *et al.*, 1999]. Los radicales hidroxilo reaccionan con los iones carbonato que se encuentran en disolución como se muestra en la siguiente ecuación:

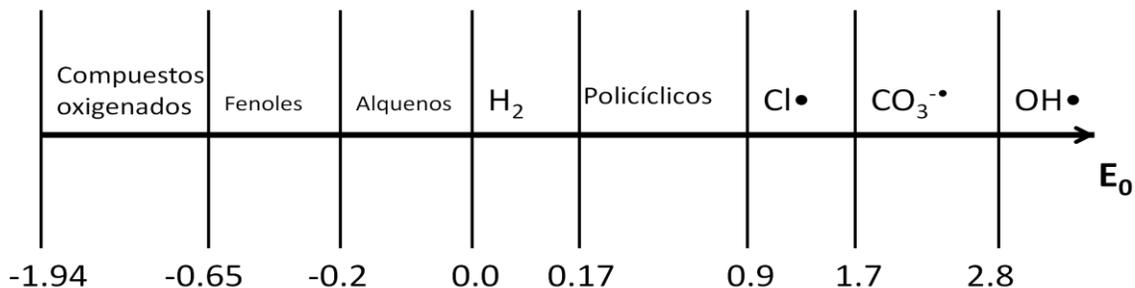


Por otro lado, las reacciones de los radicales con la materia orgánica consisten de 3 fases:

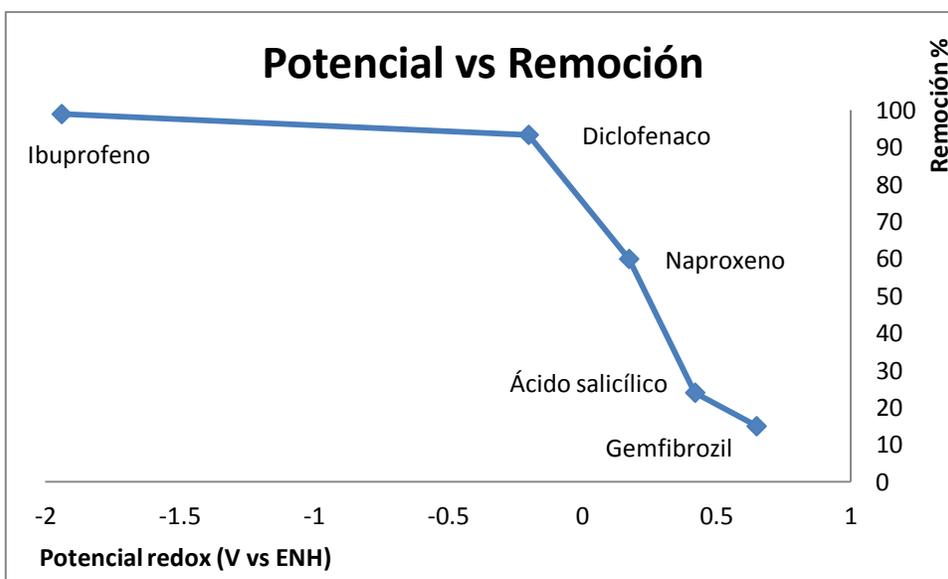


Los radicales hidroxilo tienen un potencial de oxidación suficientemente alto como para oxidar los compuestos representados en la Figura 33. Como ya se mencionó, la reacción de oxidación de los compuestos orgánicos se vuelve más cuantitativa cuanto mayor sea la diferencia de potencial entre el oxidante y el compuesto. En la Figura 34 se muestra un gráfico con los potenciales de redox de compuestos representativos en su estructura con los MCO contra el porcentaje de remoción que presentaron cada uno. Como se puede apreciar, la remoción de los contaminantes varió directamente con el potencial redox de cada compuesto. La remoción de los MCO en disolución tuvo como se esperaba, un rendimiento mayor

conforme el potencial estuvo más alejado del de los radicales carbonato, resultados congruentes con Wardman, 1988 y Autin *et al.*, 2013.



**Figura 31.** Gráfico de potenciales redox contra electrodo normal de hidrógeno (ENH) de diferentes compuestos y radicales.



**Figura 32.** Gráfico del potencial redox contra el porcentaje de remoción de los micro contaminantes orgánicos estudiados.

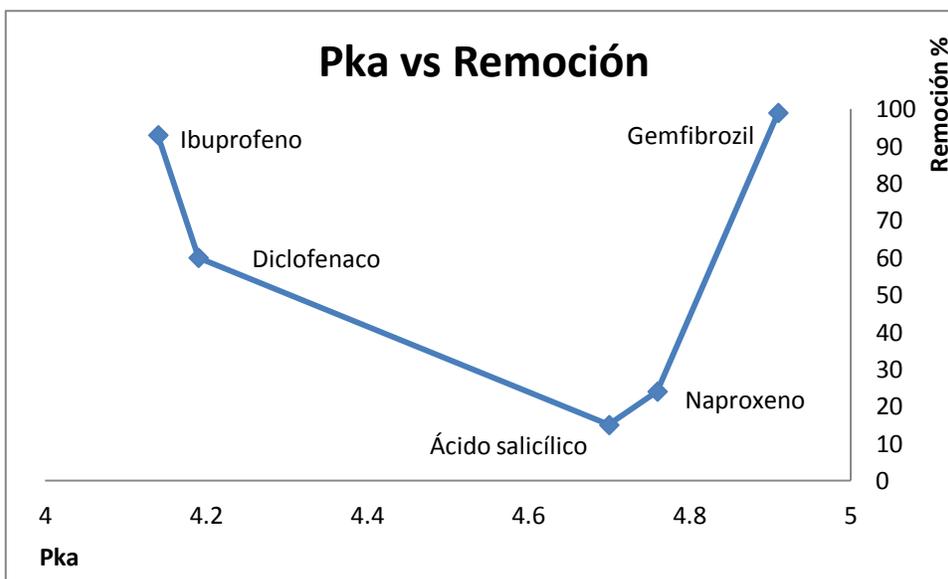
Por otro lado, la alcalinidad en términos de la cantidad de iones carbonato disueltos en el agua de rechazo objeto de este estudio es de 437 mg/L. Esta alcalinidad se define como alta de acuerdo a Kirchmer, 1973 y Ouellet *et al.*, 2013, por lo que la reacción de inhibición ya mencionada puede confirmarse. La presencia de iones carbonato impiden que la mayoría de los radicales hidroxilo ataquen directamente a la materia orgánica presente. Sin embargo, estos radicales son perfectamente capaces de reaccionar con parte de dicha materia.

Los radicales carbonato generados en la reacción entre los iones carbonato y los radicales hidroxilo, pudieron ser capaces de oxidar compuestos como el diclofenaco y el ibuprofeno tal como se muestra en la Figura 33.

Por otro lado, los compuestos como el ácido salicílico, el gemfibrozil y el naproxeno, tienen estructuras moleculares más complejas que el diclofenaco y el ibuprofeno. El naproxeno es un compuesto policíclico que tiene un potencial de oxidación muy cercano al de los radicales carbonato. Así como el naproxeno, la estructura molecular de los compuestos más complejos no pueden ser completamente oxidados debido al parámetro ya mencionado.

Los problemas que trae la baja actividad catalítica de los iones producidos durante el proceso se ven reflejados en una baja remoción de la demanda química de oxígeno y el carbono orgánico total. Debido a esto, se puede suponer que aunque la remoción del diclofenaco y del ibuprofeno es alta, la generación de subproductos de la oxidación avanzada es muy probable.

Por otro lado, el pH del agua de rechazo, así como el agua tratada con la fotocatalisis se mantiene constante en un valor aproximado de 8. Esto, como ya se discutió permite que la superficie del dióxido de titanio tenga una ligera carga negativa. Además, los valores del pka permiten saber que las moléculas también tienen una carga negativa. Por tanto, el pka parece no ser un parámetro que tenga un papel primordial en el proceso. En la Figura 33 se presenta la variación de la concentración de los MCO con respecto a su pka. Los valores de pka parecen no tener una relación directa con el porcentaje de remoción de los MCO. Al contrario del gráfico 33 (potencial redox contra el porcentaje de remoción) la remoción de los MCO no muestran un comportamiento con el que se pueda asociar el valor del pka con la degradación de los MCO.



**Figura 33.** Gráfico del valor de pka contra el porcentaje de remoción de los micro contaminantes orgánicos estudiados.

Con el estudio de la variación de estos dos parámetros se puede concluir que el principal interferente en la fotocatalisis es presencia de iones carbonato en disolución. El pH en la disolución, al mantenerse constante, no es un parámetro que determine el comportamiento de la degradación de los MCO.

## 5. CONCLUSIONES

---

Con base en los resultados y discusión establecida en la sección anterior, se llegó a las siguientes conclusiones del estudio.

- ✓ Fue posible sintetizar catalizadores heterogéneos de dióxido de titanio en capas finas con la técnica de oxidación anódica. Se obtuvieron catalizadores a potenciales de 5, 10, 15, 20 y 30 volts y 90, 100 y 120 volts con diferentes disoluciones electrolíticas que se distinguieron por su coloración diferente.
- ✓ Las superficies de los catalizadores mostraron ser capas lisas y homogéneas que solo presentaron las marcas causadas por el lijado que se hizo en el tratamiento previo a la anodización. Por otro lado, se confirmó la presencia de la fase cristalina anatasa en los catalizadores sintetizados a altos potenciales (90, 100 y 120 volts) lo que no se presentó en los catalizadores sintetizados con potenciales bajos (5, 10, 15, 20 y 30 volts). Esto favoreció de manera directa la eficiencia de la remoción de los MCO.
- ✓ Mediante la oxidación de azul de metileno se determinó la capacidad catalítica de cada uno de los catalizadores obtenidos. Con los catalizadores sintetizados con altos potenciales y marcados como 2A y 2B se tuvieron una mayor actividad con un porcentaje de remoción de aproximadamente 60 y 70% respectivamente.
- ✓ La adsorción de azul de metileno sobre las placas de dióxido de titanio fue del 10% por lo que se aproximó que la adsorción de los micro contaminantes orgánicos es despreciable en el proceso de oxidación avanzada.
- ✓ El estudio de la microscopía electrónica de barrido mostró que los catalizadores sintetizados con un bajo potencial presentan superficies homogéneas y lisas características de la depositación de dióxido de titanio asistida por la técnica de oxidación anódica. Por otro lado, las superficies sintetizadas con altos potenciales generan huecos característicos de la oxidación anódica por chispa capaces de remover los MCO.
- ✓ Los difractogramas de rayos x mostraron que los catalizadores sintetizados a bajos potenciales presentan óxidos de titanio amorfos a diferencia de aquellos sintetizados a altos potenciales. En los últimos, los óxidos cristalinos, así como de anatasa se hacen presentes en la superficie.
- ✓ Las pruebas electroquímicas no mostraron reacciones colaterales que dañaran a la superficie, tampoco aumentos en la carga que impidieran la medida de los parámetros necesarios (sobrepotencial e intensidad de corriente) para calcular el área activa del catalizador. El área fue calculada con los parámetros de velocidad de barrido e intensidad de corriente con ayuda de la ecuación de Randles-Sevick y fue de 0.7 cm<sup>2</sup> por cada cm<sup>2</sup> de dióxido de titanio sintetizado.

- ✓ Los parámetros fisicoquímicos DQO y COT presentaron una disminución del 40 y 20% respectivamente lo que presume la mineralización parcial de la materia orgánica presente en la disolución.
- ✓ La presencia tanto de la alcalinidad como de la salinidad afectaron al proceso de fotocátalisis mostrando una clara influencia en la remoción de los MO. La afectación de los iones presentes en el agua quedan claros en la deficiencia de la remoción de los compuestos naproxeno, ácido salicílico y gemfibrozil ya que hay una disminución en su remoción.
- ✓ Con un proceso de oxidación avanzada es posible oxidar los fármacos de manera exitosa, en este estudio, el ibuprofeno, el naproxeno y el diclofenaco presentaron remociones de 99, 89 y 99% respectivamente. Aunque por otro lado, el ácido salicílico y el gemfibrozil solo se lograron remover del 60 y 48% respectivamente.
- ✓ La baja remoción de los micro contaminantes orgánicos se atribuyó directamente a la presencia de iones carbonato que afectaron en la degradación de los mismos.
- ✓ Un reactor de fotocátalisis con el catalizador de dióxido de titanio en forma de placas finas mostró un buen comportamiento en un sistema de tratamiento de agua proveniente del rechazo de membranas de nanofiltración. Sin embargo, al ser una matriz de composición compleja (debido a la alta salinidad y contenido de materia orgánica) inhibe el comportamiento del proceso. Por esto, se recomienda abundar en la investigación de materiales que tengan un área superficial mayor al de los aquí sintetizados sin perder la concentración de sólidos cristalinos en la superficie. Además, se puede trabajar con aditivos que permitan una mayor eficiencia en la degradación de los MCO, así como tratamientos previos que remuevan parte o la totalidad de la alcalinidad y la salinidad del agua.

1. Abdelmeleek S. B., Greaves J., Ishida K. P., Cooper W. J., Song W. (2011). **Removal of Pharmaceutical and Personal Care Products from Reverse Osmosis Retentate Using Advanced Oxidation Processes.** *Environmental Science and Technology.* **45:** 3665-3671.
2. Acero J. L., Benitez F. J., Teva F., Leal A. I. (2010). **Retention of emerging micropollutants from UP water and a municipal secondary effluent by ultrafiltration and nanofiltration.** *Chemical engineering journal.* **163.** 264-272.
3. Anandan S., Pugazhenthiran N., Lana T., Lee G., Wu J. **Catalytic degradation of a plasticizer, di-ethylhexyl phthalate, using  $N_x$ -TiO $_{2-x}$  nanoparticles synthesized via co-precipitation.** (2013). *Chemical Engineering Journal.* **231.** 182-189.
4. Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R. (1999). **Advanced Oxidation Processes (AOP) for water purification and recovery.** *Catalysis Today.* **53:** 51-59.
5. Autin O., Hart J., Jarvis P., MacAdam J., Parsons S., Jefferson B. **The impact of background organic matter and alkalinity on the degradation of the pesticide metaldehyde by two advanced oxidation processes: UV/H $_2$ O $_2$  and UV/TiO $_2$ .** (2013). *Water Research.* **47.** 2041-2049.
6. Barceló D., Alda M. J. **Contaminación y calidad del agua: el problema de los contaminantes emergentes.** (2005). *Panel científico-técnico del seguimiento de las políticas del agua.* 1-24.
7. Barceló D., Eljarrat E. **Priority lists for persistent organic pollutants and emerging contaminants based on their relative toxic potency in environmental samples.** (2003). *Trends in Analytical Chemistry.* **22.** 655-665.
8. Barceló D., Petrovic M. **Determination of Anionic and Nonionic Surfactants, Their Degradation Products, and Endocrine-Disrupting Compounds in Sewage Sludge by Liquid Chromatography/Mass Spectrometry.** (2000) *Anal. Chem.* **72.** 4560-4567.
9. Bataller M., Fernández L., Véliz E. **EFICIENCIA Y SOSTENIBILIDAD DEL EMPLEO DEL OZONO EN LA GESTIÓN DE LOS RECURSOS HÍDRICOS.** (2010). *Revista Internacional de Contaminación Ambiental.*
10. Becerril J. E. **Contaminantes emergentes en el agua.** (2009). *Revista Digital Universitaria.* **10.** 1067-1074.
11. Bestetti M., Franz S., Cuzzolin M., Arosio P., Cavallotti P. **Structure of nanotubular titanium oxide templates prepared by electrochemical anodization in H $_2$ SO $_4$ /HF solutions.** (2007). *Thin Solid Films.* **515.** 5253-5258.
12. Bladwin R., Ravichandran K., Johnson R. **A Cyclic Voltammetry Experiment for the Instrumental analysis Laboratory.** (1984). *Journal of chemical education.* **61.** 820-823.
13. Bokhimi, A. Morales, Pedraza F. **Crystallography and crystallite morphology of rutile synthesized at low temperature.** (2002). *Journal of solid state chemistry.* **169.** 176-181.

14. Bonton A., Bouchard C., Barbeau B., Jedrzejak S. (2011). **Comparative life cycle assessment of water treatment plants.** *Desalination*. 35.
15. Brunella M. F., Diamanti M. V., Peddeferri M. P., Di Fonzo F., Casari C. S., Li Bassi A. **Photocatalytic behavior of different titanium dioxide layers.** (2007). *Thin Solid Films*. **515**. 6309-6313.
16. Campbell C. G., Borglin S. E., Grayson A., Wozel E., Stingfellow W. T. **Biologically directed environmental monitoring, fate and transport of estrogenic endocrine disrupting compounds in water: A review.** (2006). *Chemosphere*. **65**. 1265-1280
17. Carrera A. L.. Anodización de titanio. Tesis de licenciatura. UNAM. (1996).
18. Chávez A., Maya C., Gibson R., Jimenez B. **The removal of microorganisms and organic micropollutants from wastewater during infiltration to aquifers after irrigation of farmland in the Tula Valley, Mexico.** (2011). *Environmental Pollution*. **159**. 1354-1362.
19. Cea P., López M. **The Use of Cyclic Voltammetry To Probe the Passivation of Electrode Surfaces by Well-Ordered Self-Assembly and Langmuir-Blodgett Films.** (2009). *Journal of Chemical Education*. **86**. 723-725.
20. Connolly L., Ropstad E., Verhaegen S. **In vitro bioassays for the study of endocrine-disrupting food additives and contaminants.** (2011). *Trends in Analytical Chemistry*. **30**. 227-238.
21. Costa L., Giordano G. **Is decabromodiphenyl ether (BDE-209) a developmental neurotoxicant.** (2011). *Neurotoxicology*. **32**. 9-24.
22. Cyna B., Chagneau G., Bablon G., Tanghe N. **Two years of nanofiltration at the M&y-sur-Oise plant, France.** (2002). *Desalination*. **147**. 69-75.
  - a.
23. Dennis H. Evans, Kathleen M. O'Connell, Raloh A. Petersen and Michael J. Kelly. *Journal of chemical education*. **60**. Pp. 290. (1983).
24. De Souza Sikora M., Viana A., Chaves E., Paiva C. O. (2011). *Electrochimica acta*. **56**. 3122.
25. Diamanti M. V., Peddeferri M. P. **Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation.** (2007). *Corrosion Science*. **49**. 939-948.
26. Diamanti M. V., Ormellese M., marin E., Lanzutti A., Mele A., Peddeferri M. P. **Anodic titanium oxide as immobilized photocatalyst in UV or visible light devices.** (2011). *Journal of Hazardous Materials*. **186**. 2103-2109.
27. Freund M., Brajter A. **Semiintegral Analysis in Cyclic Voltammetry: Determination of Surface Excess and Concentration In the Presence of Weak Adsorption and Thin Films.** (1992). *Journal of Physical Chemistry*. **96**. 9400-9406.
28. Fujushima A., Tata N., Tryk D. **Titanium dioxide photocatalysis.** (2000). *Journal of photochemistry and photobiology. C: photochemistry Reviews*. **1**. 1-21.
29. Gibson R., Becerril E., Silva V., Jimenez B. **Determination of acidic pharmaceuticals and potential endocrine disrupting compounds in wastewaters and spring waters by selective elution and analysis by gas chromatography-mass spectrometry.** (2007). *Journal of chromatography A*. **1169**. 31-39.
30. Gültekin I., Ince N. **Synthetic endocrine disruptors in the environment and water remediation by advanced oxidation processes.** (2007). *Journal of Environmental Management*. **85**. 816-832.

31. Homem V., Santos L. **Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices-A review.** (2011). *Journal of Environmental Management.* **92.** 2304-2347.
32. Jimenez B., Marín L. **El agua en México vista desde la academia.** (2004). *Academia Mexicana de las Ciencias.*
33. Jin L. M., Yu S. L., Shi W. X., Yi X. S., Sun N., Ge Y. L., Ma C. **Synthesis of a novel composite nanofiltration membrane incorporated SiO<sub>2</sub> nanoparticles for oily wastewater desalination.** (2012). *Polymer.* **53.** 5295-5303.
34. Johnson G., Stowell L., Monroe M. (2006). **A comparison of Conventional Treatment methods and VSEP, a Vibrating –Membrane Filtration System.** *VSEP Treatment of RO reject from Brackish Well Water.* Technical article.
35. Joseph C. G., Puma G. L., Bono A., Krishnaiah D. **Sonophotocatalysis in advanced oxidation process: A short review.** (2009). *Ultrasonics Sonochemistry.* **16:** 583-589.
36. Kirchmer J. **Teoría y diseño de sistemas de tratamiento de agua potable.** (1973). Universidad de Chile. *Departamento de Ingeniería Civil. Sección Ingeniería Sanitaria y Ambiental.* p. 401-431.
37. Kissinger P. T., Heineman R. W. *Cyclic Voltammetry.* (1983). *Journal of chemical education.* **60.** 702-706.
38. P. T. Kissinger, W. R. Heineman. *Journal of chemical education.* **60.** Pp. 702. (1984).
39. Klammerth N., Rizzo L., Malato S., Maldonado M., Agüera A., Fernandez A. **Degradation of fifteen emerging contaminants at mg L<sup>-1</sup> initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents.** (2010). *Water Research.* **44.** 545-554.
40. Klammerth N., Miranda N., Malato S., Agüera A., Fernández-Albra A. R., Maldonado M. I., Maldonado J. M. (2009). **Degradation of emerging contaminants a low concentrations in MWTPs effluents with mild solar photo-Fenton and TiO<sub>2</sub>.** *Catalysis Today.* **144:** 124-130.
41. Kosutic K., Kunts B. **Removal of organics from aqueous solutions by commercial RO and NF membranes of characterized porosities.** (2002). *Desalination.* **142.** 47-56.
42. Kümmere K. **Drugs In The Environment: Emission Of Drugs, Diagnostic Aids And Disinfectants Into Wastewater By Hospitals In Relation To Other Sources – A Review.** (2001). *Chemosphere* **45.** 957–969.
43. Lair A., Ferronato C., Chovelon J., Herrman J. **Naphthalene degradation in water by heterogeneous photocatalysis: An investigation of the influence of inorganic anions.** (2008). *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry.* **193.** 193-203.
44. Lamsal R., Walsh M., Gagnon G. **Comparison of advanced oxidation processes for the removalof natural organic matter.** (2011). *Water Research.* **45.** 3263-3269.
45. Linsebigler A. L., Lu G., Yates T. Jr. **The bimetallic Pt/Mo(110) surface: structural and CO chemisorption studies.** (1995). *Chem review.* **95.** 735.
46. Mabbott G. A. *Journal of chemical education.* **60.** Pp. 697. (1983).
47. Macak J. M., Hildebrand H., Marten-Jahns U., Schmuki P. **Mechanistic aspects and growth of large diameter self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes.** (2008). *Journal of Electroanalytical chemistry.* **621.** 254-266.
48. Mabbott A. G. **An introduction to cyclic voltammetry.** (1983) *Journal of chemical education.* **60.** 697-702.

49. Mardare D., Rusu G. I. **Studies on the electronic transport properties of some aromatic polysulfones in thin films.** (2000). *Material science and engineering.* **515.** Pp. 68.
50. Masahashi N., Mizukoshi Y., Semboshi S., Ohtsu N. **Enhanced photocatalytic activity of rutile TiO<sub>2</sub> prepared by anodic oxidation in a high concentration sulfuric acid electrolyte.** (2009). *Applied Catalysis B: Environmental.* **90.** 255-261.
51. Mazille F., Schoettl t., Klamerth N., Malato S., Pulgarin C. (2010). **Field solar degradation of pesticides and emerging water contaminants mediated by polymer films containing titanium and iron oxide with synergistic heterogeneous photocatalytic activity at neutral pH.** *Water Research.* **44.** 3029-3038.
52. Miranda N., Ignacio M., Coronado J., Malato S. (2010). **Degradation study of 15 emerging contaminants at low concentration by immobilized TiO<sub>2</sub> in a pilot plant.** *Catalysis Today.* **151.** 107-113.
53. Mizukoshi Y., Ohtsu N., Masahashi N. **Structural and characteristic variation of anodic oxide on pure Ti with anodization duration.** (2013). *Applied Surface Science.* **283.** 1018-1023.
54. Muñoz I., Rieradevall J., Torrades F., Peral J., Domenech X. **Environmental assessment of different solar driven advanced oxidation processes.** (2005). *Solar energy.* **79.** 369-375.
55. Nan M., Jin B., Chow C., Saint C. **Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review.** (2010). *Water Research.* **44.** 2997-3027.
56. Nystrom M., Kaipia L., Luque S. **Fouling and retention of nanofiltration membranes.** (1995). *Journal of membrane science.* **98.** 249-262.
57. Ouellet J., Dubé M., Niyogi S. **Influence of elevated alkalinity and natural organic matter (NOM) on tissue-specific metal accumulation and reproductive performance in fathead minnows during chronic, multi-trophic exposures to a metal mine effluent.** (2013). *Ecotoxicology and Environmental Safety.* **95.** 104-112.
58. Rodríguez J., Herrera J., Pérez J. **Determination of the Real Surface Area of Pt Electrodes by Hydrogen Adsorption Using Cyclic Voltammetry.** (2000). *Journal of Chemical Education.* **77.** 1195-1197.
59. Rockafellow E., Stewart L., Jenks W. **Is sulfur-doped TiO<sub>2</sub> an effective visible light photocatalyst for remediation?.** (2009). *Applied Catalysis B: Environmental.* **91.** 554-562.
60. Rooney M., Coomber D., Bond A. **Achievement of Near-Reversible Behavior for the [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> Redox Couple Using Cyclic Voltammetry at Glassy Carbon, Gold, and Platinum Macrodisk Electrodes in the Absence of Added Supporting Electrolyte.** (2000). *Journal of Analytical Chemistry.* **72.** 3486-3491.
61. Sakkas V. A., Arabatzis I. M., Konstantinou I. K., Dimou A. D., Albanis T. A., Falaras P. **Metolachlor photocatalytic degradation using TiO<sub>2</sub> photocatalysts.** (2004). *Applied Catalysis.* **49.** 195-205.
62. Saepurahman, Abdullah M. A., Chong F. K. **Dual-effects of adsorption and photodegradation of methylene blue by tungsten-loaded titanium dioxide.** (2010). *Chemical Engineering Journal.* **158.** 418-425.

63. Sankapal B. R., Lux-Steiner M. Ch., Ennaoui A. **Chemical synthesis of Cd-free wide band gap materials for solar cells.** (2004). *Applied surface science*. **239**. Pp. 165.
64. Scaranto J., Giorgianni S. **An efficient method for computing the binding energy of an adsorbed molecule within a periodic approach. The application to vinyl fluoride at rutile TiO<sub>2</sub>(1 1 0) surface.** (2008). *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. **858**. 2080-2086.
65. Schlott F., Wiedemann R., Jordan T., Kreisel G. **Effect of the electrolyte composition on the anatase fraction of photocatalytic active TiO<sub>2</sub> coatings prepared by plasma assisted anodic oxidation.** (2012). *Thin Solid Films*. **520**. 2549-2553.
66. Schultze J. W., Heidelberg A., Rosenkranz C., Schäpers T., Staikov G. **Principles of electrochemical nanotechnology and their application for materials and systems.** (2005). *Electrochimica acta*. **51**. 775-786.
67. Shon H. K., Vigneswaran S., Ngo H. H., Kim J. H. **Chemical coupling of photocatalysis with flocculation and adsorption in the removal of organic matter.** (2005). *Water Research*. **39**. 2549-2558.
68. Soto A., Leyva V. **Fisicoquímica II.** (2010). Instituto tecnológico de los mochis.
69. Su Z., Zhang L., Jiang F., Hong M. **Formation of crystalline TiO<sub>2</sub> by anodic oxidation of titanium.** (2013). *Progress in Natural Science: Materials International*. **23**. 294-301.
70. Ternes T. A. **Occurrence Of Drugs In German Sewage Treatment Plants And Rivers.** (1998). *Water Research*. **32**. 3245-3260.
71. Tian H., Ma J., Li K., Li J. (2009). **Hydrothermal synthesis of S-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic ability for degradation of methyl orange.** *Ceramics International*. **35**. 1289-1292.
72. Van der Bruggen B., Manttari M., Nystrom M. (2008). **Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: A review.** (2008). *Separation Purification technology*. **63**. 251-263.
73. Villegas G. **Degradación de azul de metileno con dióxido de titanio.** (2014). Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química/Instituto de Ingeniería. Tesis de licenciatura.
74. Wang D. X., Su M., Yang Z., Lin X., Wang L. X., Ando M., Shintani T. **Separation performance of a nanofiltration membrane influenced by species and concentration of ions.** (2005). *Desalination*. **175**. 219-225.
75. Wardman P. **Reduction potentials of One-Electron Couples involving Free Radicals In Aqueous Solution.** (1989). *Journal of Physical Chemistry Reference Data*. **18**. 1637-1755.
76. Xu Y., Jia J., Zhong D., Wang Y. **Degradation of dye wastewater in a thin-film photoelectrocatalytic (PEC) reactor with slant-placed TiO<sub>2</sub>/Ti anode.** (2009). *Chemical Engineering Journal*. **150**. 302-307.
77. Yu X., Li Y., Wlodarski W., Kandasamyc S., Kalantar K. **Wireless hydrogen sensor network using AlGaIn/GaN high electron mobility transistor differential diode sensors.** (2008). *Sensors and actuators B chemical*. **130**. 188-194.

## ANEXO 1. Voltamperometría cíclica.

---

Los estudios de voltamperometría se basan en el uso de microelectrodos (área <1 cm<sup>2</sup>) y disoluciones de concentraciones milimolares. La técnica de voltamperometría es comúnmente recomendada para la determinación de especies iónicas que tienen reacciones redox en potenciales adecuados para las características de cada celda electroquímica [Rooney *et al.*, 2000].

La voltamperometría cíclica es un experimento simple que se ha vuelto muy popular en la investigación química, permite obtener información acerca de reacciones redox de manera sencilla. La parte experimental para la voltamperometría moderna es una celda de tres electrodos, donde hay un electrodo de referencia, un contra electrodo y un electrodo de trabajo [Mabboil, 1983]. Los electrodos son sumergidos en la disolución electrolítica y todos los potenciales redox que se miden son con respecto al electrodo de referencia.

Algunos parámetros importantes que pueden obtenerse de la técnica son:

- Potenciales anódico ( $E_a$ ) y catódico ( $E_c$ ).
- Intensidades de corriente anódica ( $i_a$ ) y catódica ( $i_c$ ).
- Potencial de medio pico ( $E_{p/2}$ ).
- Potencial de media onda ( $E_{1/2}$ ).

El potencial redox condicional de una reacción puede calcularse según la siguiente ecuación.

$$E^{\circ'} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (1)$$

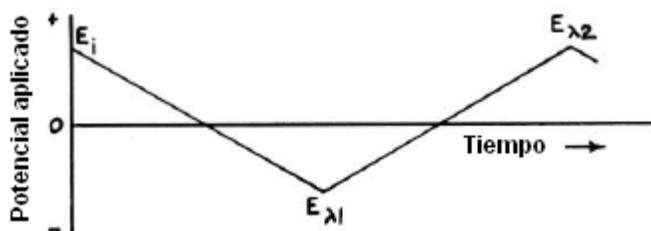
En la voltamperometría se aplica un potencial a un pequeño electrodo de trabajo, el cual se varía en forma lineal con el tiempo empezando en un potencial en el que no ocurre ninguna reacción ( $E_i$ ) en dicho electrodo y se mueve hacia potenciales donde la oxidación o reducción del electrolito en solución ocurre. Después de que el barrido atraviesa por la región en que las reacciones toman lugar llega a un potencial límite ( $E_{\lambda 1}$ ) conocido como potencial de inversión, el barrido es alternado hasta otro límite ( $E_{\lambda 2}$ ) y los intermediarios o productos que se formaron durante el primer escaneo pueden ser detectados.

Los estudios voltamperométricos basados en electrolitos soporte permiten la evaluación de diferentes parámetros con experimentos que incluyen disoluciones con concentraciones milimolares y microelectrodos (1 mm<sup>2</sup> a 1 cm<sup>2</sup>). Entre otras cosas, los experimentos con el electrolito soporte permiten obtener la respuesta electrolítica del propio electrolito y del electrodo utilizado [Rooney M. *et al.*, 2000].

La contribución de la adsorción y la difusión de especies con propiedades redox en la interacción con la superficie de un electrodo dependen de las cargas de dichas propiedades.

Con respecto a esto, la adsorción y la difusión están regidas por las cargas que presentan en el proceso voltamperométrico. Por una parte, la carga asociada a la difusión está gobernada por la raíz cuadrada del tiempo tal y como muestra la ecuación de Cottrel. Por otro lado, La contribución de la carga es independiente del tiempo [Freund and Brajter, 1992].

La determinación del área activa de un electrodo depende de las cargas ya descritas en la ecuación de Anson. Esta ecuación permite relacionar directamente el área activa del electrodo con la concentración de un analito con propiedades de óxido reducción [Freund and Brajter, 1992]. Dado esto, las cargas generadas por las propiedades de los electrolitos soporte deben ser eliminadas.



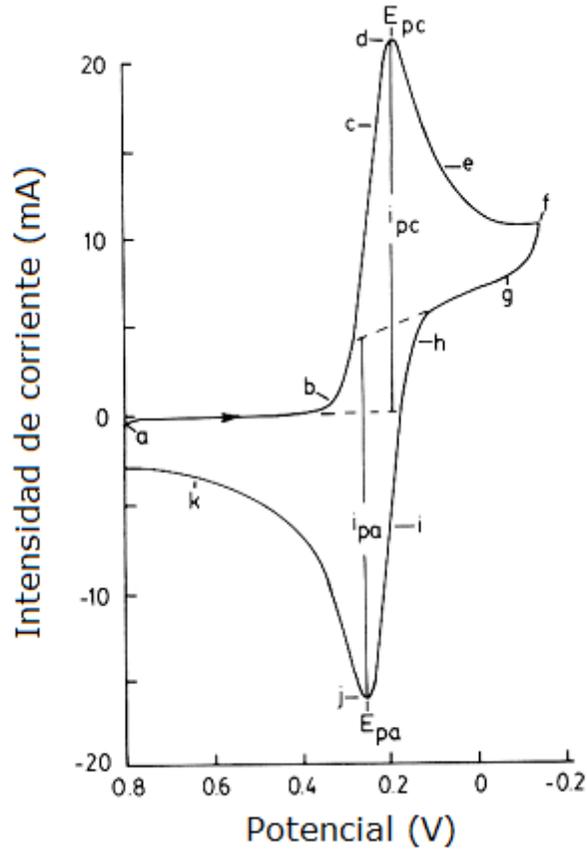
**Figura 1.** Variación del potencial aplicado con respecto al tiempo en la voltamperometría cíclica.

Esta técnica permite conocer de forma directa los potenciales redox de especies que sean estables en el tiempo que dura el experimento. En la Figura 2A se muestra un voltamperograma típico para el sistema redox del  $O_2$ .

En la Figura 2 se muestra un voltamperograma cíclico para un sistema reversible como el  $K_3Fe(CN)_6$ , 1M de  $KNO_3$  como electrolito soporte, todo sobre un electrodo de platino. El barrido empieza en 0.8 V y se hace en dirección negativa. Cuando el potencial es suficientemente negativo reduce al ferricianuro como se ve en la ecuación 2 y la corriente se empieza a incrementar rápidamente hasta llegar a un máximo, este es un pico catódico.



Después de ese punto la corriente decae con la misma rapidez con la que se había incrementado gracias al agotamiento de la especie oxidada. Entonces la dirección del barrido se invierte y de nuevo se llega a un punto donde la especie que se redujo se vuelve a oxidar, esto causa una corriente anódica. Cuando el potencial regresa a 0.8 V, el ciclo se completa [Kissinger y Heineman, 1983].



**Figura 2.** Voltamperograma cíclico de un sistema redox reversible

La reducción del oxígeno es un claro ejemplo de una reacción reversible, en este tipo de sistemas se caracterizan porque la transferencia del electrón desde la superficie del electrodo hasta la especie electrolítica es muy rápida. Las condiciones de reversibilidad se enumeran en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Parámetros de reversibilidad en los sistemas.

$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 57/n \text{ mV}$
$E_{p/2} - E_{pc} = 56.5/n \text{ mV}$
Sigue la ecuación $i_p = (2.69 \times 10^5)n^{3/2}AD^{1/2}C_p^{1/2}$
$E_{1/2}$ debe estar exactamente entre los picos de oxidación y reducción.
$\frac{i_{pa}}{i_{pc}} = 1$
$ E_p - E_{p/2}  = \frac{59}{n} \text{ mV}$

**Tabla 2.** Parámetros comunes de sistemas irreversibles.

Puede no haber pico en el barrido inverso.
$ E_{p/2} - E_{pc}  = 48.8/\alpha_c n_{ox} \text{ mV}$
$I_p \propto v^{1/2}$
$E_p$ se desplaza en $\frac{30}{\alpha_c n_{ox}}$ por cada incremento de 10 en la velocidad de barrido.

Estas condiciones no deben variar con respecto a la velocidad de barrido ni a la concentración del analito. Otra característica de los sistemas reversibles es la dependencia del tamaño de los picos con la velocidad de barrido tal como indica la siguiente ecuación:

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D_0^{1/2} v^{1/2} C_0 \quad (3)$$

Donde:

A = Área del electrodo en cm<sup>2</sup>.

C<sub>0</sub> = Concentración del analito moles/cm<sup>3</sup>.

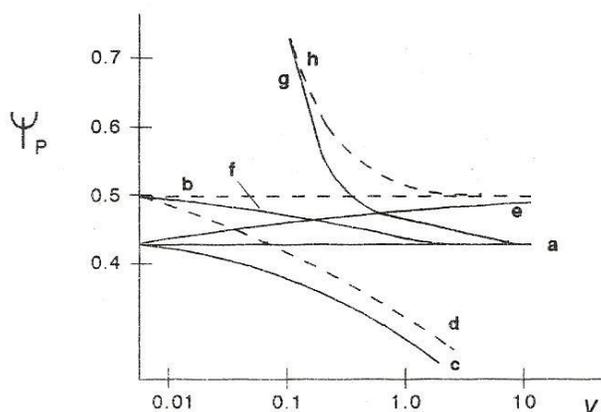
n = Número de electrones intercambiados en la reacción redox.

v = velocidad de barrido en V/seg.

En la Figura 3 se muestra la función voltamperométrica ( $\Psi$ ), la cual se hace tomando en cuenta la variación del potencial pico  $E_p$  y la corriente pico  $i_p$  con la velocidad de barrido, tanto para una reacción de transferencia electrónica heterogénea reversible, como para una irreversible que tengan acopladas varias reacciones químicas paralelas. La ecuación que representa a la función voltamperométrica ( $\Psi$ ) es:

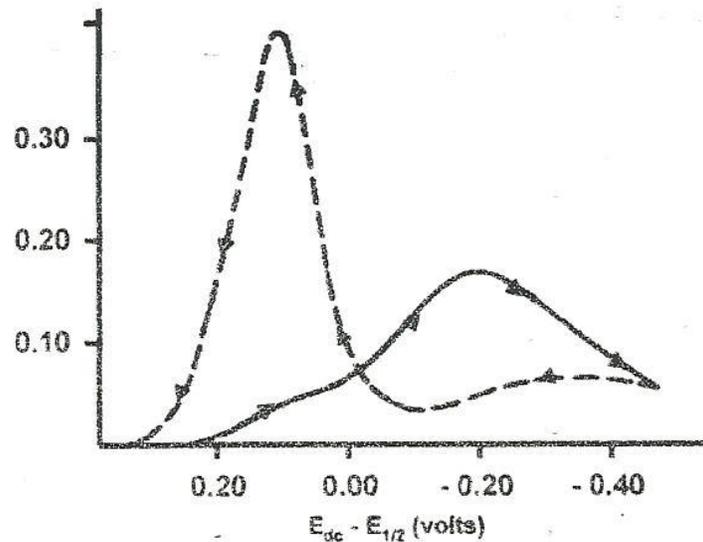
$$\Psi_p = \frac{i_p}{n F A D^{1/2} C^* (n F v / RT)^{1/2}} \quad (4)$$

Todos los valores de esa ecuación son constantes, por lo tanto, los gráficos ya mencionados se obtienen al presentar a esto se le llama función corriente. De esta manera la función voltamperométrica depende de la velocidad de barrido ( $v$ ), en los casos a y b, donde no hay reacciones químicas acopladas se obtienen rectas horizontales. Los casos a), b), e) y f) se obtienen con el potencial de media onda por la dificultad de obtener un potencial y una corriente pico. Las reacciones paralelas generadas en la superficie del electrodo, diferentes a la de interés hacen que la función voltamperométrica disminuya en su valor. Por otro lado, la adsorción de especies electroactivas pueden ser detectadas ya que hacen que el valor de la función voltamperométrica aumente rápidamente con respecto a la velocidad de barrido.



**Figura 3.** Función voltamperométrica donde: a, b y f representa la función sin ser afectada. G, d, c y h) representan a la función afectada por una reacción química acoplada a la reacción redox principal y e) cuando la función es afectada por la adsorción de una especie electroactiva sobre el electrodo.

Cuando los barridos potenciales anódico y catódico dan como resultado la misma respuesta surgen sobrecruces en los voltamperogramas cíclicos. Estos sobrecruces se denominan potencial de cruce ( $E_c$ ). Estos cruces se muestran en la Figura 4. Los sobrecruces en un voltamperograma cíclico indica un cambio en la superficie del electrodo causada por la depositación o la adsorción de especies electroactivas en la superficie.



**Figura 4.** Potencial de cruce para un sistema de cambio de superficie de un electrodo.

De manera rutinaria, a la celda electroquímica se le agrega una alta concentración de electrolito soporte. Esto se hace con el propósito de mantener altas y constantes la fuerza iónica y la conductividad. El electrolito soporte permite:

- Decrecer la caída óhmica.
- Eliminar a la migración como un modo de transporte de masa.
- Eliminar los cambios en la fuerza iónica.
- Simplificar el transporte de masa.

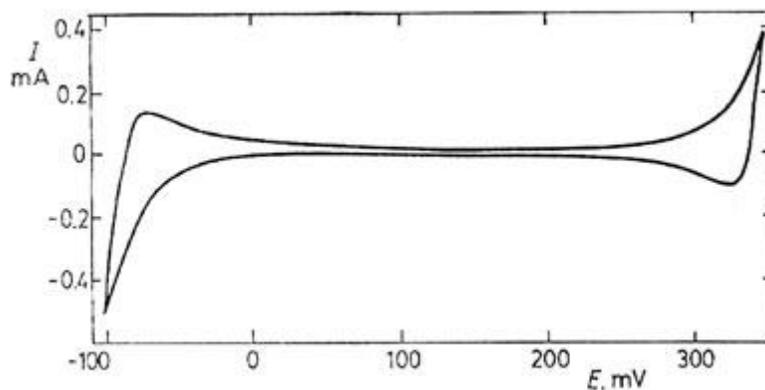
En los experimentos de voltamperometría cíclica es importante hacer que el movimiento de los electrolitos sea efectivo en toda la disolución. Un electrolito soporte permite la fácil migración de los analitos de manera homogénea en toda la disolución e incluso en la interfase entre el electrodo y la disolución (difusión) [Mabbott, 1983; Kissinger y Heineman, 1983].

Un electrolito soporte debe tener las siguientes características:

- Ser electroquímicamente inerte en un amplio intervalo de potencial.
- Migrar rápidamente en una disolución electrolítica.
- No adsorberse sobre la superficie del electrodo.
- No reaccionar con el analito.

- Aumentar la resistencia que existe en la disolución.
- No acumular mucha carga.

La elección del electrolito soporte se lleva a cabo en la celda electroquímica y se hacen varios barridos de potencial. La forma del voltamperograma obtenido debe tener una forma delgada y no debe haber reacciones en el intervalo de potencial estudiado (Figura 5).



**Figura 5.** Voltamperograma cíclico genérico para un electrolito soporte.

## ANEXO 2. Mecanismo de reacción para la anodización de placas a alto potencial.

---

Los catalizadores de alto voltaje se anodizaron por la técnica de oxidación anódica de plasma. Esta técnica es conocida por diferentes nombres como “oxidación de micro-plasma”, “deposición o electrólisis de chispa anódica”, “tratamiento anódico de plasma electrolítico”, “Deposición de chispa anódica”, entre otros.

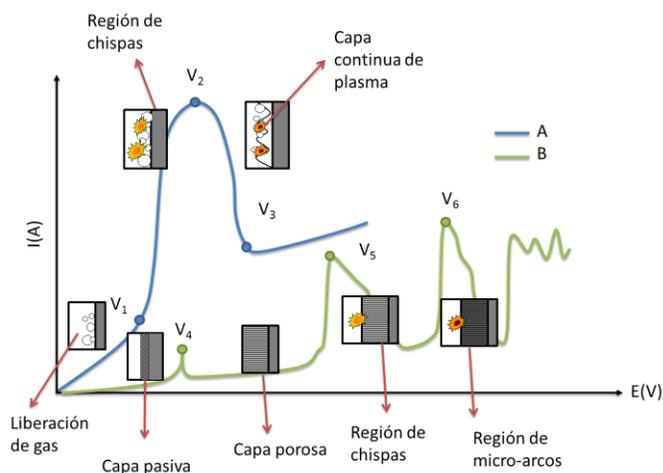
Es una nueva técnica de anodización con la que se puede obtener películas anódicas de mayor área superficial. Durante el anodizado, al aplicar bajos voltajes (1-130V) se forma una película delgada de óxido amorfo de 3-300nm de espesor, mientras que al aplicar condiciones de oxidación anódica de plasma (altos voltajes de 100-500V), se obtiene una película de óxido semicristalino o cristalino con un grosor de décimas hasta cientos de micrómetros (Diamanti, et al., 2011). Con los procesos de oxidación electrolítica de plasma se logra la formación de un óxido parcialmente cristalino con un aumento en su área superficial debido a la formación de cráteres profundos.

La principal diferencia entre la anodización “convencional” y la de chispa anódica (ASD) radica en la mayor liberación de gas al aplicar un cierto voltaje (90V en una solución de  $H_2SO_4$  0.25M y 70V con una solución 0.5M) en el proceso de ASD, lo que ocasiona una desviación del comportamiento establecido por la ley de Faraday, resultando en mejoras en la superficie anodizada comparada con la anodización convencional. Los principales factores que influyen en la formación de la capa continua de plasma son el potencial aplicado, temperatura del electrolito, la geometría del electrodo, la naturaleza y propiedades del electrolito y la dinámica del flujo. (Gupta, et al., 2007).

Durante el proceso de electrólisis en medio acuoso ocurren diferentes procesos de electrodo, entre los cuales se encuentran la liberación de oxígeno e hidrógeno gaseoso, la oxidación del metal de la superficie del ánodo y la reducción de la superficie del cátodo. Este proceso de electrólisis se puede considerar como “convencional” cuando el proceso se puede representar por sistema simple de dos fases (electrodo-electrolito) y la interfase es una doble capa cargada. En este proceso “convencional” los subproductos de las reacciones de oxidación-reducción como la liberación de  $H_2$  y  $O_2$  se desprecian o en algunos casos se ocupan factores de corrección para simplificar el sistema, lo cual no es siempre aceptable, ya que bajo ciertas condiciones, el medio gaseoso alrededor del electrodo puede modificar al proceso debido a una modificación en el perfil corriente-voltaje del sistema electroquímico original.

En la Figura 1 se muestran dos comportamientos diferentes de sistema electrolítico el tipo A representa un sistema con liberación de gas y formación de plasma, mientras que el tipo “B” representa un sistema donde ocurre la formación de una película de óxido.

A potenciales bajos (0-V1 y 0-V4), la cinética del sistema sigue la ley de Faraday, mientras que el perfil de corriente-voltaje sigue la ley de Ohm y por lo tanto se puede considerar como un sistema “convencional”. Así, un incremento en el voltaje guía a un aumento proporcional en la corriente y ocasiona la formación de una película pasiva. Después de cierto potencial crítico, el comportamiento del sistema varía significativamente.



**Figura 1.** Perfil corriente/potencial de un sistema con formación de plasma(A) y con formación de una película porosa (B).

Para un sistema del tipo-A en la región V1-V2, un aumento del potencial ocasiona una oscilación de la corriente acompañada de luminiscencia. El aumento en la corriente es limitado debido a los gases producidos alrededor del electrodo. En las áreas donde el electrodo continúa en contacto con el electrolito, la densidad de corriente sigue aumentando causando una ebullición local del electrolito en esa zona. Al seguir aumentando el voltaje más allá de V2, se comienza a formar una capa continua de gas-plasma de baja conductividad eléctrica, lo que ocasiona una caída en la intensidad de corriente. La fuerza del campo magnético en esta región alcanza valores entre 106 y 108 V/m, el cual es suficiente para iniciar el proceso de ionización del gas. El fenómeno de ionización se presenta en un inicio como rápidas chispas en las burbujas de gas y luego se transforman en un brillo uniforme distribuido a lo largo de la cobertura de gas-plasma. Debido a la estabilización hidrodinámica del vapor en la región V2-V3, la corriente disminuye y más allá del punto V3, la descarga brillante se transforma en intensivos arcos acompañados de una emisión acústica de baja frecuencia.

El perfil de corriente-voltaje de un sistema tipo b, tiene el siguiente comportamiento:

En el potencial de corrosión del metal (V4) la película pasiva formada previamente se comienza a disolver y hay una región de repasivación entre los potenciales de V4-V5, en la cual crece una película de óxido poroso por lo que ocurre una caída de la intensidad. En el punto V5, la fuerza del campo eléctrico en la película del óxido alcanza un valor crítico más allá del cual la película es rota debido a una ionización por impacto o por efecto túnel; esto se puede observar como pequeñas chispas que se mueven a través de la superficie de la película de óxido facilitando su continuo crecimiento. Al alcanzar un voltaje igual a V6 el mecanismo de ionización por impacto es mantenido por el principio de un proceso de ionización térmica y las descargas se vuelven más largas y lentas, aumentando los micro-arcos. Debido a los micro-arcos la película es gradualmente fundida. Las temperatura de las descargas pueden variar desde 800-3000K hasta 3000-6000K, estas diferencias de temperaturas se pueden atribuir a la estructura de las descargas conformadas por dos zonas: un núcleo en el que se alcanzan temperaturas de 6800 a 9500K y el área radial con temperaturas de 1600 a 2000K, estas descargas afectan un diámetro de 1-10 $\mu$ m y de 5-20 $\mu$ m de espesor (Yerokhin, et al., 1999).

La electrolisis de plasma ocurre en dos pasos: la ionización y condensación; en el primero la ionización de impacto o térmica ocurre en el área de descarga, los procesos aquí son principalmente la disociación de los compuestos, estos procesos progresan rápidamente y son exotérmicos, acompañados de una expansión de volumen. Durante el segundo paso la temperatura decae rápidamente, y los componentes del plasma forman productos que son condensados. Debido al cambio brusco de temperatura, es posible obtener estructuras específicas como fases metaestables de altas temperaturas como anatasa y rutilo.

### **Factores que influyen el anodizado**

La película obtenida puede tener diferentes características (color, espesor, fase cristalina, porosidad) al variar parámetros como la diferencia de potencial impuesta entre el cátodo y ánodo, densidad de corriente alcanzada con esa diferencia de potencial, tiempo de anodizado y las propiedades de la solución electrolítica (temperatura, concentración y pH).

### **Solución electrolítica**

Esta debe ser capaz de desprender oxígeno en el ánodo al paso de una corriente eléctrica, no debe de ser agresivo con el óxido que se está formando, para evitar que éste se disuelva durante el proceso o asegurar que la velocidad de disolución sea menor que la velocidad de formación. Los electrolitos más ocupados para la anodización de dióxido de titanio son el ácido sulfúrico y fosfórico a diferentes concentraciones, soluciones de sulfato de amonio o bicarbonato de sodio.

La concentración del electrolito tiene también una influencia en la formación de la fase cristalina, ya que con un aumento en la concentración del ácido (hasta 2M) se llega a la formación de anatasa con un potencial menor pero hay un decremento sustancial de la formación del óxido y en la cantidad de anatasa.

### **Diferencia de potencial y densidad de corriente**

El voltaje aplicado y la densidad de corriente pueden variar durante el procedimiento en un amplio rango de valores, dependiendo del potencial de polarización y las características deseadas de la película. Los potenciales bajos (1-130V) permiten obtener una capa suave de óxido amorfo con un grosor de 3-100nm. El color de la película va a depender del grosor de la misma y por lo tanto del potencial aplicado. Con potenciales altos (100-250V), combinado con altas densidades de corriente, se puede obtener un proceso de ASD, con lo que se obtiene un óxido cristalino cuyo grosor que puede variar de 10 a cientos de micrómetros de grosor, con una superficie porosa debido al establecimiento de arcos eléctricos

La formación de anatasa comienza en la muestra polarizada a 90V (0.25M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y 70V (0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y la fase cristalina tiende a aumentar con el incremento del potencial (Diamanti & Pedferri, 2007).

La densidad de corriente y la concentración de ácido tienen efectos opuestos: un incremento en los potenciales ocupados guía a una polarización más rápida y mayor cantidad de anatasa y se pueden obtener resultados similares al disminuir la concentración del ácido (Diamanti & Pedferri, 2007)